

ВСЕСОЮЗНАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК имени В. И. ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

ТРУДЫ ПО ЗАЩИТЕ РАСТЕНИЙ. III СЕРИЯ, ВЫП. 6

*Bulletin of Plant Protection*

# СЕРОВОДОРОД

И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В БОРЬБЕ С ВРЕДИТЕЛЯМИ  
И БОЛЕЗНЯМИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР



Борьба с вредителями с.-х. растений

Серия XVII, № 9

ИЗДАТЕЛЬСТВО ВСЕСОЮЗНОЙ АКАДЕМИИ С.-Х. НАУК имени В. И. ЛЕНИНА  
ЛЕНИНГРАД 1935 МОСКВА





THE LENIN ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES  
INSTITUTE FOR PLANT PROTECTION

---

ТРУДЫ  
ПО ЗАЩИТЕ РАСТЕНИЙ

III серия: ОРУДИЯ И СРЕДСТВА БОРЬБЫ

Выпуск 6

---

BULLETIN  
OF PLANT PROTECTION

III Series: CONTROL MEASURES AND IMPLEMENTS

No. 6

PUBLISHED BY THE LENIN ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES  
LENINGRAD 1935 MOSCOW

ВСЕСОЮЗНАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК им. В. И. ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

---

СЕРОВОДОРОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ  
ПРОТИВ ВРЕДИТЕЛЕЙ И БОЛЕЗНЕЙ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

(Труды Всесоюзного совещания по сероводороду, про-  
исходившего 18—20 марта 1935 г. в Ростове на Дону)

---

HYDROGEN SULPHIDE AND ITS APPLICATION  
IN CONTROLLING THE PESTS AND DISEASES  
OF CROP PLANTS

ИЗДАТЕЛЬСТВО ВСЕСОЮЗНОЙ АКАДЕМИИ С.-Х. НАУК имени В. И. ЛЕНИНА  
ЛЕННИНГРАД

1935

МОСКВА



## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на все возрастающую роль агротехники в деле защиты растений, химические методы борьбы с вредителями и болезнями еще долго будут играть большое значение. Поэтому партия и правительство всячески приветствуют работы по изысканию новых ядов для защиты растений, так как комплекс применяемых в настоящее время ядов ни по количеству, ни по качеству не обеспечивает все возрастающих потребностей в них. Работы Азово-Черноморской СТАЗРА с сероводородом открывают совершенно исключительные перспективы  $H_2S$  в деле борьбы с вредителями и болезнями с.-х. культур. Если бы даже все применение сероводорода ограничилось одним обеззараживанием зерна, и тогда бы сероводород имел право встать наряду с основными наиболее широко, в настоящее время, применяемыми ядами — мышьяком, медью и формалином. Ведь до сероводорода, по существу, мы совершенно не имели надежного яда для обеззараживания зерна, которое в огромных количествах ежегодно уничтожалось клещом, долгоносиком и другими вредителями.

Хлорпикрин убивает всхожесть зерна, сероуглерод слабо проникает внутрь зерновых масс и чрезвычайно огнеопасен. Сероводород, будучи значительно безопаснее сероуглерода в отношении огнеопасности, обладает огромной проходимостью, проникая в зерновые бунты любой толщины и свободно проходя внутрь зерна. Кроме того, и сероуглерод и хлорпикрин не действуют при низких температурах (ниже 15°), в то время как сероводород одинаково хорошо действует и в жару и в мороз. Последнее качество сероводорода тем более важно, что последними исследованиями Аз.-Черн. СТАЗРА доказано, что борьба с клещом при помощи перевеивания и перелопачивания, хотя и задерживает на некоторое время развитие клеща, но в то же время зерно при этой операции механически повреждается и становится менее устойчивым в отношении клеща, да, вероятно, и других вредителей (долгоносик, огневки и др.).

Вопросы полной целесообразности применения сероводорода в борьбе с зерновыми клещами так же, как и с другими амбарными вредителями, на сегодня является решенным. Остается лишь уточнить некоторые вопросы дозировки и техники в зависимости от условий применения сероводорода, типа помещения, высоты насыпи, температуры и т. д., изучить радиус горизонтального распространения газа от газопроводной трубы. Решенными также являются вопросы обеззараживания сероводородом тары и зернохранилищ до их засыпки зерном, где опять-таки, вместо мало надежной дезинфекции едким натром или керосиново-известковой эмульсией, мы получаем простое средство для полной ликвидации вредителя. При этом можно применять как сжиженный сероводород, так и шлаки сернистого алюминия. Последние с большим успехом могут применяться и в борьбе с сусликами и мышами как в поле, так и в амбара.

Но, кроме этих, уже вполне ясных, путей применения  $H_2S$ , работами Аз.-Черн. СТАЗРА выяснены вполне перспективные возможности применения сжиженного сероводорода и шлаков для борьбы с твердой головней пшеницы и ячменя, пыльной головней пшеницы, проса и овса, бактериозами пшеницы, гоммозом хлопчатника, бактериальными и грибными гнилями овощей, фузариозом и гельминтоспориозом пшениц и ячменей, альтернариозом капусты и лаллеманции.

Успешное уничтожение личинок вишневого пилильщика и ивового листоеда опыливанием растений сернистыми шлаками открывает перспективы борьбы с вредителями, ведущими скученный образ жизни в сомкнутом травостое, недоступном для тщательной обработки кишечными ядами. Выход сжиженного сероводорода из баллона под давлением около 18 атмосфер может быть использован для инъекции газа в почву в целях ее стерилизации. Большие перспективы сероводорода и сернистых шлаков в карантинном деле (вредная щитовка, хлопковые вредители и болезни). Наконец, чрезвычайно удобны и эффективны сероводород и шлаки в колхозной и совхозной санитарно-дизинфекционной практике (возможность дезинфекции одежды и постелей в простейших условиях без сложных и обогреваемых камер).

Все это говорит о необходимости самого широкого развертывания научно-исследовательских работ по изучению вопросов применения сероводорода в деле защиты растений и других областях народного хозяйства и здравоохранения. Однако, прошедшие 4 месяца после Всесоюзного совещания по сероводороду показывают, что большинство научных учреждений к выполнению порученных им ВАСХНИЛ и Наркомом Земледелия Союза заданий не приступили. Не выполнило также и Главное Зерновое Управление Наркомзема Союза предложение Наркома о проведении широкого производственного опыта по борьбе с сусликами, отработке зернохранилищ и складских помещений и по обеззараживанию семенного зерна.

Несомненно, кроме обычной у нас неповоротливости земорганов и научных учреждений, здесь имеют место и боязнь производственного риска, боязнь посеребреному заняться новым делом.

Не на высоте положения оказалась и химпромышленность, которая крайне отстает как в развертывании производства сжиженного сероводорода, так и в организации научных исследований.

Надо прямо сказать, что основа разработки почти всех вопросов организации производства сжиженного сероводорода и газобаллонной техники заложена Аз.-Черн. СТАЗРА, в то время как это дело научно-исследовательских химических институтов.

Работа по производству сжиженного сероводорода на ростовском опытном заводе в настоящее время продолжается и совершенствуется Аз.-Черн. Химтрестом, но идет настолько слабыми темпами, что нет возможности обеспечить ядом даже научно-исследовательские работы. Поэтому, несомненно, сейчас центр тяжести надо перенести на организацию использования сероводорода из промышленных отходов, улучшение тарирования, перевозок и газобаллонной техники. Это дело целиком и полностью должна взять на себя химпромышленность, совершившись от этой работы Аз.-Черн. СТАЗРА.

Сельскохозяйственные научные учреждения в свою очередь должны повернуться лицом к сероводороду. В течение 2—3 лет мы должны полностью и всесторонне провести исследование сероводорода с точки зрения испытания его на всех возможных объектах и во всех с.-х. зонах. Сероводород исключительно всеобъемлющий яд, действующий от грибков и бактерий до высших животных — грызунов. Он обещает исключительно широкие перспективы применения. Поэтому советская наука обязана использовать свои преимущества планового хозяйства и за счет приостановки ряда других менее

важных исследований максимально широко развернуть исследования по сероводороду.

В приложении к настоящему сборнику намечена как тематика, так и научные учреждения, которые обязаны ее развернуть.

Одной из крупнейших ошибок Аз.-Черн. СТАЗРА и ВИЗРа было то, что научные материалы по исследованию сероводорода не публиковались. Н. Н. Архангельский, как подлинно советский ученый, немедленно все достижения по сероводороду доводил до сведения оперативных организаций, сам организовал первоначальную выработку сжиженного сероводорода и оперативно-истребительные работы, но не вооружил широкие круги исследователей методикой и техникой исследования сероводорода.

Этими затруднениями рассылки малых количеств сероводорода в значительной мере можно объяснить тот факт, что многие научные учреждения до сих пор не развернули работ по сероводороду.

Оперативные организации в лице Комитета Заготовок при СНК, Аз.-Черн. Крайисполкома и Крайкома партии, а также Наркомздрав РСФСР целиком и полностью оценили все огромнейшее значение использования сжиженного сероводорода и сернистых шлаков и обеспечили развитие оперативных и исследовательских работ с ним. Наркомзем Союза сверх плана выделил Аз.-Черн. СТАЗРА на развитие дальнейших исследовательских работ суммы, превышающие плановые годовые ассигнования этому Институту (270 тысяч руб. против 250).

Всесоюзное совещание в Ростове, несомненно, является переломным моментом в истории сероводорода. Этим совещанием к нему приковывается внимание всей страны. Все это обеспечивает все возможности сероводороду в 2—3 года пройти тот путь, который другие яды проходили десятилетиями.

Программа совещания по применению сероводородного  
метода защиты растений, созванного Всесоюзной  
Академией с.-х. Наук им. В. И. Ленина  
18—20 марта 1935 г.

1. Сероводород, как средство для защиты растений (докл. Архангельского Н. Н.—зам. директора Аз.-Черн. СТАЗРА).
2. Бактерицидные свойства сероводорода (докл. Взорова В. И.—ст. научн. сотр. Аз.-Черн. СТАЗРА).
3. Сероводород, как фумигант семян и зеленых растений (докл. Кияшко П. И.—ст. научн. сотр. ВИЗРа).
4. Фунгисидные свойства сероводорода (докл. Квашниной Е. С.—старш. научн. сотр. Аз.-Черн. СТАЗРА).
5. Действие сероводорода на семена (докл. Эдельман Н. М.—ст. научн. сотр. Аз.-Черн. СТАЗРА).
6. Сероводород, как зооцид (докл. Крыловой К. П.—ст. научн. сотр. Аз.-Черн. СТАЗРА).
7. Изучение влияния сероводорода на фуражные достоинства продуктов (докл. Цитовича И. Д.—проф. Ростовского мединститута).
8. Опыт сжижения сероводорода (докл. Ионина Н. А.—инж. Аз.-Черн. СТАЗРА.)
9. О возможностях промышленного производства сероводорода и сернистых соединений (докл. Островского И. Н.—научн. сотр. инж. ГИПХа).
10. Новый метод получения сероводорода из раствора магниевых солей (докл. Чертока — химика-технолога института Галургии).
11. Методы получения сернистого алюминия (докл. Беляева А. И.—научн. сотр. инж. МосниисАлюминия).
12. О способе получения сероводорода гидролизом сульфида алюминия—сообщ. инж. МосниисАлюминия Хазанова Е. И.
13. План применения сероводородного метода защиты растений в 1935 г. (доклады Воскресенского, Наумова — Наркомзем СССР, Свинкина — В/О Заготзерно).
14. Инструкция по применению сероводородного метода (докл. Н. Н. Архангельского).

# Сероводород как средство для защиты растений

(ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ)

## Hydrogen sulphide as a means of plant protection

Положение с химикатами в деле защиты растений довольно напряженное вследствие дефицитности мышьяка, меди, серы и других веществ, входящих в состав основных инсектофунгисидов. Вместе с тем, широко применяемые препараты, вроде формалина, сероуглерода, соединений мышьяка, меди, ртути и т. п., нужны не только сельскому хозяйству, но и разнообразным отраслям промышленности; потребности же сельского хозяйства в инсектофунгисидах не только растут, но и разнообразятся.

Достаточно указать, что, вследствие дефицитности протравочных средств, применяемых в борьбе с головней, ежегодно протравливается только 20% посевного материала. Между тем, по мере внедрения в широкую практику яровизации семян, протравливание их будет производиться иногда даже независимо от зараженности головней, так как долгое вымачивание семян сопряжено с риском плесневения. Если при этом учесть, что практикуемые сейчас протравители не все пригодны для использования при яровизации, то перспектива дальнейшего обострения положения с протравителями выступает с очевидностью.

Наряду с этим многие из широко применяемых химикатов не вполне удовлетворяют разнообразию требований, предъявляемых оперативной практикой в разнохарактерных условиях. Даже лучшие протравители не гарантируют в практической обстановке 100% гибели спор головни, возбудителей фузариоза, гоммоза и подобных им стойких болезней. Влажные методы протравливания опасны в засушливых районах, при подземных и сверххранящих посевах, а также громоздки в условиях крупного социалистического хозяйства. Сухие протравители непригодны для обработки семян повышенной влажности, затрудняют работу сеялки, требуя ежедневного продувания и обильного смачивания керосином катушек. Прогревание горячей водой (в пределах от 52° до 55°) является очень громоздкой и рискованной для всхожести семян операцией, угрожая плесневением и преждевременным прорастанием зерна, опасным при неудовлетворительной его просушке до высева в сухую почву.

Не вполне благополучно обстоит дело и с газообразными веществами для обеззараживания зернопродуктов.

Хлорпикрин — прекрасный яд, высокой токсичности, однако, эффективность его при обычных условиях техники ограничивается поверхностными слоями зерновой насыпи, вглубь которой далее одного-полутора метров пары проникают слабо, так как сорбируются наружными слоями зерновой насыпи. Наиболее эффективное практическое применение хлорпикрина ограничено температурами выше 15°C, т. е. только теплыми месяцами. Губительное действие на семена большинства культур лишает возможности употреблять этот газ для обработки посевного материала. Неясность вопроса о влиянии газирован-

ного хлорпикрином фураж на организм животных препятствует широкому применению хлорпикрина для обеззараживания фуражных культур, потребляемых в непереработанном (сыром) виде.

Более приемлемым в этом отношении является сероуглерод, минусы которого в отношении влияния на всхожесть семян и снижения эффективности при холодных температурах выражены менее резко. Основным недостатком сероуглерода является взрывчатость его паров при разнообразных и трудно устранимых условиях: трение, удар, электростатический заряд, передача огня на расстояние блуждающими струйками паров и т. п. Несмотря на это, сероуглерод находит себе применение в ряде случаев; однако, и этот газ постепенно исчезает со складов сельхозснабжения.

В поисках выхода из нарастающих затруднений за последние десятилетия в различных странах проводится испытание огромного количества веществ, известных своими ядовитыми свойствами. Так, например, Бекк, Коттон, Нейферт, Кук и др. (50, 51) испытывали с точки зрения пригодности для борьбы с амбарными и другими вредителями сотни различных паро-газообразных веществ.

Наряду с этим, капиталистическая промышленность, в соответствии с особенностями ее экономической системы, широко практикует конструирование сложных препаратов, иногда с добавлением к яду каких-либо примесей, обеспечивающих препарату оригинальность состава, нужную для права на патентную формулу.

В наших условиях обогащение арсенала с.-х. химикатов достаточно эффективными ядами не нуждается в их усложнении. Развитие в СССР химической промышленности, ее систематический рост и возникновение целого ряда новых отраслей химии чрезвычайно облегчают задачи исследовательских организаций в поисках новых веществ для защиты растений.

В 1932 г. Азово-Черноморский филиал Всесоюзного Института Захисты Растений поставил на разработку задачу использования в полевой обстановке не готовых газообразных веществ, а добывчу их из исходных материалов непосредственно на месте применения. В частности, сернистый газ, аммиак, углекислота, сероводород и другие газы в опытах затравки сусликовых нор получались взаимодействием соответствующих солей с минеральными кислотами. Наряду с этим испытывались органические препараты мышьяка, а также смеси отравляющих веществ, составленные из жидкостей, обладающих контрастными точками кипения (хлорпикрин с сероуглеродом, сероуглерод с более высоко и низко кипящими маслами и т. п.).

В настоящем сообщении ограничимся кратким изложением материалов только по сероводороду.<sup>1</sup> Изучение этого газа показало, что он удовлетворяет ряду основных требований, предъявляемых к фумигантам, а потому вполне может войти в арсенал с.-х. химикатов.

Вокруг задачи использования промышленных источников сероводорода в иностранной литературе, в особенности в послевоенные годы, наблюдается заметное оживление технической мысли. Появились попытки использования этого газа и в сельском хозяйстве. Однако, примеры реальных сдвигов ограничиваются пока преимущественно проблемой „четвертого кита“ военной химии — серы и ее соединений.

Руководствуясь указаниями XVII партийного Съезда о том, что „Реконструкция народного хозяйства во второй пятилетке немыслима без освоения

<sup>1</sup> По этому вопросу подготавливается к печати сборник статей, в котором участниками коллектива, разрабатывающего методы использования сероводорода, будут даны исчерпывающие данные по каждому проработанному вопросу с многочисленными таблицами, диаграммами, фотографиями и т. п.

новой техники и новых производств" (резолюции съезда ВКП(б) по докладу т. Молотова), Азово-Черноморский филиал ВИЗРа приступил к изучению инсектофунгисидных свойств сероводорода и к разработке эффективных способов его применения в различных отраслях защиты растений. Эти задачи выполнены далеко с неисчерпывающей пока полнотой, однако, основные практические результаты уже достигнуты и постепенно входят в оперативную практику.

## 1. Свойства сероводорода

Сероводород представляет собой бесцветный газ, обладающий запахом тухлых яиц. Он немного тяжелее воздуха (плотность его равна 1,18), кипит при 60° ниже нуля, следовательно, при обычных температурных условиях является настоящим газом: лишь при воздействии высокого давления (18 атм.) газообразный сероводород может быть превращен в сжиженное состояние. Литр сжиженного газа весит 960 г и дает при испарении свыше 600 литров газообразного сероводорода (литр газа весит 1,5 г). Растворимость в воде при температуре 12° составляет 4 объема. Водный раствор сероводорода представляет собой слабо диссоциированную кислоту (диссоциирует 0,75%), занимающую положение между борной и угольной кислотами.

В отношении токсикологической характеристики в специальной литературе полного единства мнений нет. Классические исследования по токсикологии сероводорода, проведенные на человеке и обычных лабораторных животных, принадлежат Леману (47), который, в сотрудничестве со своими ассистентами Квилецким и Грейлих, указал, что содержание газа в воздухе в количестве 0,76 мг/л (0,5%) вызывает серьезное расстройство центральной нервной системы человека.

Пределом, при котором действие сероводорода в течение немногих часов считается опасным для человека, является 1,2 мг/л (0,7—0,8%); 1,5—2,0 мг/л (1—1<sup>1/2</sup>%) быстро приводят животных к смерти. Концентрацию ниже 0,2 мг/л (0,15%) Леман считает безопасной в течение даже многих часов, на основании чего полагает, что для заводских условий, где рабочие подвергаются систематическому и длительному пребыванию в отравленной атмосфере, допустимая концентрация должна быть равна 0,3—0,4 мг/л (0,2—0,3%). Советские органы охраны труда разрешают, как предельную для заводских условий, гораздо меньшую концентрацию в 0,015 мг/л.

Растворяясь в плазме крови, сероводород вступает в соединение с элементами ткани, частично выделяясь легкими в неизмененном виде. Поль считает, что большая часть попавшего в организм сероводорода связывается щелочами крови и циркулирует в виде сернистого натра, из которого газ вытесняется углекислотой крови и удаляется легкими. Выделение (окисление) сероводорода происходит очень быстро, благодаря чему даже тяжелые симптомы отравления на свежем воздухе могут исчезнуть в течение нескольких минут.

По мнению ряда авторов (Гоппе-Зейлер, Дьяконов, Каuffman, Розенталь, 13) сероводород редуцирует оксигемоглобин и разрушает красящие вещества крови, вследствие чего наступает удушение. Однако, Поль доказал, что сероводород обладает специфическим действием на центральную нервную систему, парализуя центры продолговатого мозга — дыхательный и сосудов двигателенный.

Роденакер, Кезер и другие (45, 55, 56), исходя из учения Варбурга о тканевом дыхании, считают, что сероводород подавляет каталитические свойства железа дыхательных ферментов, находящегося во всех тканях, и, блокируя тканевое дыхание, вызывает тканевую аноксемию.

Изложенные теории, объясняющие механизм сероводородных отравлений, имеют под собой достаточную экспериментальную базу, почему обе не лишены убедительности: в практической обстановке возможны различные условия отравления, зависящие от величины действующей концентрации, экспозиции, состояния организма, путей вхождения газа и т. д.

В малых концентрациях сероводород вызывает раздражение роговой оболочки глаз, причем появляется ощущение жжения и впечатление попавших на поверхность глазного яблока песчинок; вскоре возникает светобоязнь и появляется обильное слезотечение.

Токсичность высоких концентраций сероводорода в воздухе большинством авторов приравнивается к синильной кислоте (академик Кравков, Поль, Гесс, Цангер и др., 11, 52, 62). Вместе с тем, как показали исследования Лемана, Макферсона, Хлопина и др. (15, 27), сероводород пре-восходит по токсичности хлор, фосген, сероуглерод, уступая, однако, по этим авторам, в ядовитости синильной кислоте и хлорпикрину.

По сообщению Л. К. Клементьева, мелкие птицы погибают в воздухе, содержащем  $1/1500$  часть сероводорода по объему, собаки —  $1/800$  лошади —  $1/200$ . Таким образом, птицы гораздо чувствительнее человека. Эта их особенность, по указанию Н. С. Правдина (19), используется в США на газовых заводах для контроля во духа в скрубберном помещении.

По счастью, сероводород ощущается обонянием в концентрации, далеко отстающей от опасных ( $1:1000000$ ), и легко определяется чувствительными реактивами; кроме того, как указано выше, опасным концентрациям предшествует раздражение слизистой оболочки глаз.

В литературе собран огромный статистический материал, характеризующий различные условия отравления сероводородом в промышленности. Из рассмотрения этого материала видно, что наиболее частые отравления зарегистрированы в тех производствах, где сероводород выделяется в смеси с другими газообразными ядами. Бифель, Полек, Фишер и Гофер (6, 19, 38, 44) — опытами над животными доказали, что смесь сероводорода с окисью углерода и другие смеси в комбинированном действии гораздо опаснее, чем раздельное действие суммарной концентрации каждого компонента. Многие случаи отравления низкими концентрациями могут быть объяснены только таким проявлением синергизма; они-то и послужили поводом к установлению чрезвычайно-низкой допустимой концентрации сероводорода в промышленных условиях, узаконенной нашими органами охраны труда.

## 2. Сероводород как зооцид

Приходится удивляться, что, несмотря на давно установленную ядовитость сероводорода для животных, близких к вредным грызунам, серьезных попыток разработать способы применения этого газа, как зооцида, не предпринималось. Больше того, как увидим из дальнейшего, идея пригодности сероводорода для защиты растений далеко не нова: она высказывалась или логически вытекала из работ многих авторов уже десятки лет (Полаччи, Марш, Фрейганг, Люблинский, Андреевский, Леман и др.). Между тем, запатентованный после войны в Германии препарат „Хора“ был смесью химических веществ, сгоравших с выделением ряда ядовитых газов, в числе которых имелась примесь и сероводорода. Из попыток применять этот газ в чистом виде следует отметить опыт, проведенный (по сообщению инженера Верба) в 1930 г. в Константиновке (Донбасс), где сусликовые норы пробовали затравливать сернистым натром с поливкой его минеральными кислотами. Этот способ не был перенесен в широкую практику и даже не опубликован в виду неразрешенности вопросов полевой техники, трудностей дозирования газа по-

сернистому натру и кислоте, а также в виду разрушительного действия исходных материалов на металлы, ткани, кожу и т. п.

Работы Аз.-Черн. СТАЗРА по изучению зооцидных свойств сероводорода, начатые в 1932 г., были проведены научными сотрудниками К. Т. Крыловой и Г. Г. Лебзиной. В некоторых опытах активное участие принимал зоолог О. Н. Бочарников.

Лабораторными опытами, проведенными в дезкамерах емкостью в  $\frac{1}{4}$  куб. м, установлено, что мышевидные грызуны погибают мгновенно после одного-двух вдохов отравленного воздуха, содержащего от 0,2 до 0,3% сероводорода. Исходя из этих данных, было проведено несколько газирований копен неомолоченного сорго, небольших амбаров, а также серия затравок сусликовых нор.

В амбара газ добывался способом, практикуемым при работах с цианистыми солями: в глиняные чашки с сернистым натром добавлялась разбавленная водой соляная кислота. Несмотря на низкую температуру, колебавшуюся от 0 до 8°, смертность мышевидных грызунов при упомянутых выше концентрациях газа достигала 85, а иногда и 100%; в пересчете на вес расходовалось по 3—5 г сероводорода на кубометр помещения.

Для полевых опытов с сусликами исходная дозировка на основании лабораторных данных была принята в 0,5 г сероводорода на нору. Отмеривание газа из прибора Киппа или колбы Вюртца велось различными способами: по расходу реактивов (кислоты и сернистого натра) и по объему газа, каковой также определялся двумя способами — газометром, либо предварительным заполнением резиновой камеры, обшитой прочной тканью для ограничения ее расширяемости до заданного объема.

Эти опыты, давшие в общем положительные результаты, показали, что состав газовой смеси был непостоянным вследствие примеси кислоты и паров воды, засасывания в прибор внешнего воздуха, а также колеблющегося содержания в техническом сернистом натре углекислых солей, разлагавшихся с выделением углекислоты. Отмеривание газа по объему также сталкивалось с колебаниями емкости мерных камер в зависимости от степени сжатия газа давлением в приборе Киппа. Скорость течения газа по шлангу в нору колебалась в зависимости от энергии реакции и усилий, прилагаемых для вытеснения его из газометра или резиновой камеры. Таким образом, точное дозирование сероводорода по реагентам и по объему газа оказалось ненадежным, а техника этого дела сложной.

В итоге отмечены значительные колебания результатов даже в сериях опытов с одними и теми же дозировками. Мало того, в ряде случаев расход 3 г на нору давал более низкие результаты, чем введение 0,75 г. Кроме того, оказалось, что пассивное течение газа по шлангу дает худшие результаты, чем принудительный его ввод вглубь норы сжатием резиновой камеры. При такой подаче газа под небольшим давлением удавалось получать более постоянную смертность.

В целях максимальной точности все опыты проводились путем индивидуальной затравки выслеженных сусликов в заведомо обитаемых норах. Так как оценка результатов обычными способами (забивкой нор и настороженными капканчиками) оказалась ненадежной, то был применен способ, предложенный зоологом Зверевым, оказавшийся совершенно точным. Вырезанный четырехугольником кусок земли плотно накладывается на расчищенную вокруг норы площадку дерном вниз. При последующем осмотре пласта всегда удается определить по наличию и расположению выброшенной земли из проделанного хода те норы, которые открыты снаружи.

Применение резиновых камер для отмеривания газа и подачи последнего под небольшим давлением в количестве 1,75 г на нору давало среднюю смерт-

ность сусликов около 80%. Доведение расходной нормы сероводорода до 3,75 г на нору позволяло вести затравку без последующей прикопки выходного отверстия с получением средней смертности сусликов до 88%. Таким образом, добиваясь освобождения от примеси воздуха, охлаждения газа и ввода его в нору под давлением хотя бы  $\frac{1}{4}$  атм., можно было расчитывать на получение более стойкой высокой смертности при снижении расходной нормы газа до 2 г на нору. Эффективность затравки зависела от способов ее выполнения и устройства приспособлений для отмеривания газа.

Большие затруднения возникли на пути конструирования приборов из кислотоупорных материалов, в связи с необходимостью свести до минимума применение стекла, как ненадежного материала для массовых полевых приспособлений.

После ряда неудачных попыток в этом направлении, мы, подобно нашим предшественникам, едва не отказались от надежды на простое разрешение техники применения сероводорода, без чего высокая ядовитость этого газа теряла практическое значение. Выходом из затруднения было предложение инженера сектора механизации Аз.-Черн. СТАЗРА Н. А. Ионина об ориентировке на применение сжиженного газа. Это предложение, помимо перспектив конструирования точно работающих полевых приспособлений, намечало возможности удешевления сероводородного метода за счет использования промышленных выходов этого газа. На очередь была поставлена и в дальнейшем решена задача сжижения сероводорода.

Для автоматического отмеривания в полевой обстановке массовых порций газа и принудительной подачи его в нормы, сектор механизации (Н. А. Ионин и Ф. И. Буртылев) приступил к разработке нескольких типов дозирующих приборов (дозомеров), приспособленных к полулитровым баллонам, изготавляемым для огнетушителей.

В основу конструкций был положен принцип отмеривания газа по объему под рабочим давлением его в баллоне. Лабораторные испытания различных конструкций показали, что, так как в производственной обстановке содержимое баллона (450 г сжиженного газа) испаряется в течение не менее 5 часов, притом малыми порциями (по 3—4 г) с интервалами между каждым выпуском газа в 2—3 минуты, то колебания температур и давлений и связанные с этим варьирования количества газа в мерном цилиндре не достигают больших размеров. Наибольшую трудность составляло достижение надежной плотности прижима затворного клапана в момент поворота ручки для выпуска газа в шланг, так как при переходе клапана через среднее положение не вполне удается избавиться от дополнительного проскока газа из баллона непосредственно в шланг, минуя мерный цилиндр. Кроме того, недостаточный прижим клапана к наружному отверстию вызывает утечку газа из мерного цилиндра, что сопровождалось снижением фактических дозировок. Наконец, сильно сжатый газ при энергичном устремлении в нору встречает буферное сопротивление воздушной пробки, вызывающей завихрение газового конуса с выталкиванием значительной части сероводорода наружу. Для борьбы с выхлопами газа потребовалось сконструировать наконечник к дозомеру дающий более замедленный выпуск газа в виде струи, рассекающей воздух норы, без образования воздушной пробки.

Несмотря на упомянутые выше конструктивные недочеты, а также недостаточно тщательное изготовление дозирующих приспособлений, опытная затравка 300 выслеженных сусликов в заведомо обитаемых норах без последующей забивки последних дала 83% смертности сусликов при расходовании сероводорода от 3,5 до 4 г на нору, включая сюда и утечку газа через неплотные соединения частей, колебавшуюся в пределах 30—60% расходной нормы газа.

### 3. Сернистые шлаки как зооцид

Для упрощения полевой техники и устраниния зависимости от газобаллонных приспособлений были проведены испытания веществ, которые способны без добавления кислот выделять сероводород при воздействии влаги, содержащейся в воздухе, т. е. таких, которые явились бы самостоятельным и законченным ядовитым препаратом.

Попытки применить тиокарбонат, дающий смесь сероуглерода с сероводородом, не увенчались успехом вследствие больших норм расхода (от 15 до 50 куб. см). Добавлением кислот значительного сокращения норм получить не удалось. Кроме того, оперирование с кислотой и жидким тиокарбонатом в полевой обстановке требует специальных и довольно сложных приспособлений.

Из других веществ наиболее эффективными оказались шлаки, содержащие от 20 до 40% сульфида алюминия, которые в дробленом виде энергично разлагаются на воздухе с выделением сероводорода.<sup>1</sup> Учитывая, что эффективность шлаков должна зависеть от интенсивности разложения, проведены испытания их в разной степени размола и при различной технике подачи порошка в нору.

Кусочек 20—40%-го шлака весом около 8 г, в зависимости от влажности среды (воздух и земля, на которой он находится), выделяет сероводород в течение 4—6 часов. Размолотый в порошок и положенный компактной кучкой шлак требует для реакции около 2—4 часов. Рассыпанный на площади около 20 см порошок разлагается быстро, — через 10—20 мин. весь сероводород выделяется полностью. По мере выделения сероводород энергично растворяется во влаге воздуха и почвы и в водном растворе окисляется воздухом, либо вступает в соединения с элементами почвы, которая в свою очередь обладает большой сорбционной емкостью по отношению к сероводороду.

Таким образом, устойчивость смертельных концентраций (перsistентность) зависит от энергии выделения газа и скорости его поглощения или нейтрализации в почве; влажность воздуха в почве, физическое состояние последней и ее химический состав варьируют в широких пределах.

При таком положении высокая ядовитость газа и мгновенное его действие могут обеспечить успех только в том случае, если распространение газа в норе опередит его нейтрализацию. На деле это не вполне обеспечено. В глухой и узкой норе, имеющей нередко протяжение в несколько метров, газ диффундирует крайне медленно. В модели норы, изготовленной из стеклянных труб, движение газа, наблюдаемое по изменению окраски бумажек, смоченных уксусно-кислым свинцом, в особенности во втором (приподнятом) колене, идет со скоростью десятков минут на каждую четверть метра.

Наблюдения показали, что успех затравки нор зависит также и от поведения сусликов. Часть из них стремится выбраться наружу вскоре после прикопки норы, большинство же сусликов остается в гнезде продолжительное время; но некоторые из них (в особенности во второй половине сезона, т. е. в июне — июле), в целях защиты, заваливают значительную часть хода землей, оставаясь в гнезде, защищенном плотной земляной пробкой довольно продолжительное время.

Очевидно, что суслик может погибнуть в момент устремления его наружу только в случае наличия в первом колене норы смертельной концентрации газов, т. е. в первые 20—30 минут. Что касается забаррикадированного суслика, то он может погибнуть, если сероводород сохранится в норе ко-

<sup>1</sup> Подробнее о сернистых шлаках будет сказано дальше.

времени разрушения земляной пробки, отделяющей затравленную часть норы.

Опыты показали, что наилучшие результаты достигаются в тех случаях, если в норе быстро скапливается смертельная концентрация газа, но при обязательном сохранении ее в течение довольно длительного срока, измеряемого часами. Шлаки крупного (2—3-миллиметрового) помола создают эти условия, так как, медленно разлагаясь, они поддерживают первоначальную концентрацию газа в норе, уравновешивая процесс поглощения его почвой.

Операция затравки сводится к зачерпыванию шлаков из широкогорлой банки при помощи штампованной жестяной ложечки и опусканию порошка на глубину 20—30 см первого колена норы.

Несмотря на низкопроцентное содержание в шлаках сульфида алюминия, 7-граммовая норма на нору давала смертность сусликов в среднем 92%, не редко достигая и 98—100%. В 1935 г. промышленность обязалась доставлять шлаки с содержанием сульфида до 55% и имеет в виду довести эту цифру до 80%. Более постоянное и высокое содержание в шлаке активного начала даст возможность значительно снизить расходные нормы. На распаханных землях и в ранний весенний период можно применять шлаки и более крупного помола (3—4 мм).

Важной особенностью действия сероводорода является мгновенная гибель значительной части сусликов в зоне газа, сосредоточенной неподалеку от кучки шлака, т. е. вблизи от выхода норы на поверхность. Это дает возможность извлекать из косых нор погибших сусликов при помощи заостренного проволочного крючка, прикрепленного к палке. Реже удается извлечение тушек из нор с отвесным первым коленом, где шлаки просыпаются до изгиба хода, на границе которого обычно суслики и погибают. При работах на землях с большой плотностью заражения (целина, толоки, склоны оврагов и т. п.) возможно добывать за трудодень несколько десятков тушек, что несомненно будет стимулировать сплошные отработки сусликовых очагов, сочетая их с массовой заготовкой ценного жира, богатого глицерином (Знаменский, 8).

#### 4. Сероводород как инсектисид

Как известно, вопрос об уничтожении в норах сусликовых блох опытами лабораторий Наркомзема и Саратовского Микробиологического Института, проведенными в Поволжье путем затравки нор хлором, хлорпикрином, цианистым кальцием и сероуглеродом, не получил успешного разрешения. В работе Семикоза, Степанова и Шмидта (Вестник Микробиологии, т. VI) приведена таблица, из которой видно, что полная смертность блох в затравленных норах достигалась только в 22% проведенных опытов, несмотря на то, что применявшиеся расходные нормы отравляющих веществ варьировали для хлорпикрина от 2 до 12 г, сероуглерода от 12 до 20 г и хлора от 175 до 180 г. И. И. Траут (25), приводя аналогичные данные, добавляет, что „применение цианистого кальция в дозах до 15 г на нору ни в одном гнезде или в других частях норы не дало возможности обнаружить ни одного мертвого представителя блох, клещей и т. п.”

Наши лабораторные испытания показали, что блохи погибают в течение нескольких десятков минут при концентрации сероводорода в воздухе от 2 до 6%. При вводе в камеру сразу полноценной концентрации газа блохи мгновенно прекращают движение и после 30—40-минутной выдержки в газе они в дальнейшем не оживают. При замедленном выделении газа (с постепенным нарастанием его концентраций, как это бывает при разложении шлаков) блохи извлекались из камеры спустя 6 часов и оживания их тоже не наблюдалось. В полевой обстановке найденные при нескольких раскопках

в норе замершие блохи, а также специально вычесанные из шерсти затравленных сусликов экземпляры также не оживали.

Эти наблюдения, в силу их ограниченности, а также вследствие того, что они проводились только попутно с выяснением токсичных доз для сусликов и без полного обследования затравленных нор на всем их протяжении, могут пока иметь только ориентировочное значение, свидетельствуя о токсичности сероводорода не только для сусликов, но также и их эктопаразитов, как передатчиков различных эпизоотий.

Учитывая установленную в 1929 г. проф. Андреевским (34) и в 1931 г. Робертсон (54) высокую токсичность сероводорода для вегетирующих клеток и спор сибиризированной палочки, следует ожидать еще большей эффективности этого газа и для возбудителей эпизоотий, отличающихся, как известно, меньшей стойкостью по сравнению с сибиризированной палочкой.

Не располагая разводками других сусликовых эктопаразитов, мы попробовали выяснить токсичность сероводорода и сернистых шлаков на обычной платяной више. Это насекомое оказалось высоковосприимчивым к отравлению сероводородом. Вши, подобно блохам, мгновенно прекращают движение при внесении в 4—6% концентрацию газа и после двухчасовой выдержки не оживают. На основе этого наблюдения проведено несколько успешных обеззараживаний одежды полевых рабочих во время часового обеденного перерыва. В виду несложности и эффективности этой операции, возможности ее выполнения без сложных дезкамер (под брезентовым укрытием), независимо от температур и без порчи материалов, к санитарно-дезинфекционному применению сероводорода уже привлечено внимание медицинских институтов. В 1935 г. намечено широкое производственное испытание сероводородно-шлаковой дезинсекции в разнохарактерных условиях и разнотипных помещениях.

Амбарные насекомые (огневки, мукоеды, хрущаки) также погибают при 4—6% концентрациях газа, но после 12—24-часовой экспозиции. Наиболее стойким из насекомых оказался амбарный долгоносик, для умерщвления которого необходима 8% концентрация газа с 24-часовой экспозицией в условиях свободного помещения. В загруженной зерном среде смертность долгоносика достигается только 18—22% концентрацией газа. Как известно, амбарный долгоносик более устойчив и по отношению к цианистому водороду, который многими физиологическими и биохимическими свойствами близок к сероводороду.

Из серии испытаний сероводорода на садово-полевых насекомых наибольший интерес представляют опыты, проведенные научным сотрудником Г. Г. Лебзиной на Майкопском отделении ВИРа по борьбе с вредной щитовкой (*Asp. perniciosus*) на саженцах садовых культур.

Зараженные щитовкой саженцы до распускания почек помещались в ящик, сколоченный из досок, на срок от 30 до 60 минут при концентрациях от 8 до 6%. Последующий осмотр насекомых под бинокуляром при слабом увеличении показал, что отравленные насекомые резко отличаются от живых изменением формы и окраски тела, отсутствием пульсаций на брюшке и неподвижностью ротовых частей. По этим признакам и по дальнейшим наблюдениям установлена полная гибель щитовок на газированных саженцах при совершенной сохранности растений. Последние в ходе опытов до высадки в грунт проверялись биохимическими анализами (активность каталазы), а в дальнейшем устанавливалось укоренение саженцев, распускание почек и нормальное распускание листьев.

Успешная дезинсекция посадочного материала открывает перспективы вывоза весьма ценной сортовой продукции питомников ВИРа из зоны, зараженной щитовкой. Если ведущимся в настоящее время работами удается успешно разрешить задачи дезинсекции фруктов и фумигации старых насажде-

ний, то карантинная практика сможет применить сероводород и сернистые шлаки для ликвидации очагов опасных вредителей фруктовых насаждений.

Чрезвычайно обнадеживающие результаты дали опыты опрыскивания сернистыми шлаками сомкнутого травостоя. Учитывая, что при тихой погоде в загущенной растительности не наблюдается больших движений воздуха, была испытана возможность использования травостоя в качестве изолятора для сероводорода, выделяющегося из шлаков.

Опрыскивание отдельно стоящих молодых деревьев, зараженных медяницей и тлями, дало лишь частичное осыпание насекомых. Зато превосходные результаты дало опрыскивание густых куртин декоративной ивы, обильно покрытой голыми личинками ивового листоеда, из расчета около 60 г шлаков на кв. метр заросли. В первые же несколько минут опыленные личинки полностью осипались на землю, где ползали до скопления в припочвенной зоне смертельной концентрации газа, в атмосфере которого они погибали в огромном количестве.

В 1935 г. предстоит испытание опрыскивания злаков и технических культур в период заражения тлями, трипсами, гусеницами лугового мотылька, саранчевыми и другими вредителями.

## 5. Сероводород как фунгисид

В 1876 г. Rollacci (53) обратил внимание на то, что при контакте серы с грибками виноградного листа выделяется сероводород. Это наблюдение дало основание высказать предположение об участии этого газа в лечебном действии серных опрыскиваний виноградников. Таким образом, истоки зарождения идеи применения сероводорода в деле защиты растений восходят к концу прошлого столетия. В 1910 г. Fogelmann (39) отметил торможение развития *Botrytis cinerea* при проращивании спор этого грибка в насыщенном водном растворе сероводорода. Однако, позднее Еуге и Salmon (37) в опытах с сероводородом на мучнистой росе хмеля, а Рокк и Глинн (1928 г.) на спорангии *Synchytrium* не получили удовлетворительных результатов.

Большой интерес представляют исследования March'a (48), который, изучая сущность действия серы на грибки, обнаружил выделение сероводорода из смеси спор с серой и установил, что этот газ принимает участие в отравлении спор плесневых и гнилостных грибков. Аналогичным образом объясняли токсичность сернистых препаратов Liming, Martin, Salmon и другие авторы.

В 1932 г. Sempio (57) показал, что сероводородная вода в растворах 0,04—0,07 обладает заметными фунгисидными свойствами для конидий *Erysiphe graminis*, вызывая в то же время менее заметное повреждение зеленых тканей растений, чем растворы сернистой и серной кислоты. Совсем недавно проведенные исследования Wilcox'a и McGall'a (60) подтверждают фунгисидные свойства сероводорода. Важное теоретическое значение имеют исследования Sluiter (58) и Guthrie (42), которые прямыми опытами изучили биохимические условия выделения сероводорода при контакте серы с тканью, определив участие в этом процессе сульфидрильной группы, входящей в состав цистеина и глютатиона.

Таким образом, как видно из приведенного беглого обзора, фунгисидные свойства сероводорода можно считать принципиально установленными по крайней мере с 1929 г., т. е. после работ Марша, Вилькоксона и др.

Систематическое изучение фунгисидных свойств сероводорода ведется Аз.-Черн. СТАЗРА с осени 1933 г. в фитопатологической секции под руководством Е. С. Квашниной в сотрудничестве с лаборантом М. А. Ливенко.

Лабораторные опыты показали значительное варьирование видовой восприимчивости к сероводороду различных грибков и большую зависимость эффекта от температурных условий в период газирования тест-объектов.

Навески спор каменной головни пшеницы проращивались в чашках Петри или Коха в висячих каплях в 0,1—0,5% -ном растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  при температуре 16—18°C и с контролем проращивания на земле, смоченной тем же раствором азотнокислого кальция. Учет проросших спор проводился на седьмой день. Споры других видов головни и плесневиков проращивались в висячих каплях стерильной воды. Заспоренность семян до и после газовой обработки проверялась на картофельном аре. Параллельно проверялось действие испытуемых концентраций сероводорода на всхожесть и энергию прорастания семян стандартных сортов основных культур.

Споры твердой головни пшеницы погибают в 40% концентрации сероводорода при температурах 29—30° в течение трех суток. При тех же условиях температуры и экспозиции 26% концентрация дает лишь единичные проросшие споры, но при более низких температурах (25°C) прорастание спор, обработанных 26% концентрацией сероводорода в течение трех суток, достигает 8%, причем удлинение экспозиции до 7 суток сокращает количество прорастающих спор только наполовину (4—8%). Таким образом, решающим фактором при воздействии на твердую головню пшеницы является температура.

Более восприимчивыми оказались споры каменной головни ячменя, которые при аналогичных условиях (температура 27—29°, экспозиция — 3 суток) полностью погибают при 13,3% содержания сероводорода. Роль температуры и экспозиции наглядно выступает и на этих спорах при обработке их 40% концентрациями с 2-суточными экспозициями. В этих опытах, проведенных при 21°C, количество проросших спор снижалось в 5 раз (до 18,1% из 90,9%), тогда как те же концентрации, но при трехсуточных экспозициях снижают количество проросших спор до 2,5%. Дальнейшее снижение температур до 18° с удлинением экспозиции до 7 суток и оставлением 40% концентраций снижает всхожесть спор в 83 раза (1,1% из 90,9%).

Головня проса погибает нацело в 26,6% концентрации газа после 10—20-дневной экспозиции даже при низких температурах (6—11°C). При более высоких температурах (21°C), 40% концентрации и экспозиции в трое суток были только следы проросших спор (1,6%) при всхожести их в контроле около 90%.

Головня овса при этих же условиях также дает небольшой процент проросших спор (около 5% из 62,5%).

Как известно, при обработке семян сухими и влажными пропаривителями получаемый эффект ограничивается умерщвлением спор и грибницы только на поверхности зерна и непосредственно под пленками. По этой причине приходится довольствоваться очень скромными успехами в борьбе с прогрессирующим распространением на злаках и других культурах важнейших заболеваний, заражающих глубокие ткани семян. Среди таких паразитов грибного и бактериального происхождения многие вызывают выпад всходов, щуплый урожай и являются причиной заболеваний зерна, известных под названием „пьяный хлеб“, а некоторые из них способны заражать зерно даже в стадии хранения (контактное заражение). Из дальнейшего изложения будет видно, что сероводород, как газообразное вещество, хотя и медленно, но глубоко проникает в ткани зерна и при этом оказывается сравнительно мало опасным для семенного зародыша.

Исходя из этого, было поставлено испытание пропаривающих свойств сероводорода не только на головне, но и на таких паразитах, которые заражают внутренние ткани семян, как например, фузариозы, гельминтоспориозы и т. п.

Несмотря на сложность этой задачи, к настоящему времени получены уже довольно успешные результаты на пути ее решения. Исходное заражение семян ячменя гельминтоспориозом было равно 92,5%, на семенах твердой яровой пшеницы с типичной пятнистостью зерна оно достигало 81,4%.

На этих грибках решающее значение температурного фактора выступает особенно выдукло. Одна и та же концентрация газа (26,6%) при 30°C снижает зараженность зерна до 0 при 3-суюточной экспозиции; такой же эффект при 25°C требует 7-суюточной экспозиции; при низких температурах (9—12°) полное обеззараживание семян может быть также достигнуто, но при экспозиции в 21 сутки.

Совершенно аналогичные результаты дало испытание сероводорода и на гельминтоспориозе пшеницы, полное обеззараживание которой достигалось при тех же сочетаниях концентраций, температур и экспозиций, что и на ячменях.

Довольно близкими к гельминтоспориозам в отношении сопротивляемости проравителям вообще и сероводороду в частности оказались фузариозы. Двадцатисуюточная обработка пшеницы, пораженной фузариозом на 45%, при температурах около 8—9° и концентрации газа в 26,5% снижала зараженность с 45 до 2,5%. При температуре 25°C, с той же самой концентрацией, подобные же результаты достигаются при экспозиции в трое суток (снижение до 5—7% против 45% в контроле). Чрезвычайно важно отметить, что значительное снижение зараженности фузариозом достигается и при обеззараживании зерна от клещей. Инсектоакарицидные концентрации сероводорода (15—18%) при суточных экспозициях и температуре около 18° снижают зараженность до 2,5—3,6%, против контрольной в 12%.

Обработка сероводородом зерновок кукурузы, зараженных фузариозом, при различных температурах, дозировках и экспозициях не дала положительных результатов. Испытание же сероводорода на конидиях (десятидневная культура) при 15—18°C, дозировки 26,6% и четырехсуточной экспозиции дало полную гибель спор кукурузного фузариума.

Полное освобождение семян лаллеманции от альтернариоза достигается 26,6% концентрацией сероводорода при 30°C в течение трех суток; при 25° нужна экспозиция в 7 суток, а при 8—9°C требуется доведение экспозиции до 21 суток.

Зараженность альтернариозом семян кенафа и сафлора при газировании сероводородом снижалась в этих опытах на 78%. Споры грибков *Penicillium*, *Botrytis* и *Puccinia triticina* полностью погибали при 25°C, 26,6% концентрации газа и экспозициях в 3—4 суток.

В опытах газирования сильно заплесневелого зерна пшеницы кооператорки получена полная гибель грибков *Aspergillus*, *Penicillium* и *Alternaria* при 35°, 26,6% концентрации и экспозиции в трое суток; та же концентрация при 9—10° потребовала экспозиции в 20 суток. При этих же условиях достигается значительное снижение зараженности пшеницы альтернариозом.

Такие длительные экспозиции осуществимы не только летом, но и в холодное время года при заблаговременной предпосевной газовой обработке семенного материала в отношении особо стойких болезней. Как показали работы Е. А. Агрономова и Свитальского (1, 22), малая теплопроводность зерна способствует сохранению в зерновых массах летних температур в течение 3—4 холодных месяцев, которые и могут быть использованы зимой для газовой обработки ярового семенного материала непосредственно в элеваторных силосах и подобных им хранилищах.

Испытания сероводородной воды насыщенной концентрации показали чрезвычайно высокую ее эффективность в отношении грибных заболеваний (каменная головня ячменя, фузариоз пшеницы), но двухчасовое вымачивание семян

в концентрированной сероводородной воде резко снижает их всхожесть (до 50%).

Учитывая, что в большинстве случаев самосогревание зерна (в особенности убранного в стадии восковой спелости и без последующей отлежки в поле), сопровождаемое его плесневением и приобретением затхлого запаха, связано с развитием микроорганизмов плесневого характера, автором, совместно с фитопатологом А. Г. Горячих, было проведено в центральной лаборатории ГХИ несколько лабораторных опытов обработки сероводородом плесневелого зерна в условиях комнатных температур.

Для этого была взята пшеница, комбайнированная в стадии восковой спелости, после трехмесячного ее хранения. Зерно было 34%-й влажности, потемневшее, покрытое плесенью, со спиртово-аммиачным запахом. Зараженность его составляла: фузариоз — 87%, оидиум — 4%. Зерно было обработано сероводородом из расчета по 420 мг газа на кг зерна с экспозицией в течение 4 суток. После обработки зараженность пала: по фузариозам до 4% и по оидиуму до 1%.

Другой такой же образец, но с преобладанием плесневиков и окончательно потерявшим всхожесть зерном был заражен следующими паразитами: *Mucor* — 21%, *Penicillium* — 13%, *Fusarium* — 5%, *Trichotecium* — 2%.

После обработки сероводородом, аналогично предыдущему опыту, общая зараженность пала до 5% (*Fusarium* 3%, *Penicillium* 2%).

В другом опыте норма газа была доведена до 800 мг на кг зерна. Была получена полная гибель микроорганизмов, причем зерно, несмотря на испорченность и высокую влажность, в процессе дальнейшего хранения в герметичном сосуде оставалось стерильным.

Такое же зерно было подвергнуто обработке 20—40%-ми сернистыми шлаками, взятыми из расчета на выделение из них по 500 мг газа на кг зерна при четырехсуточной экспозиции. Зараженность с 41% упала до 3% (фузариоз). В повторном опыте обработки шлаками слабо зараженной озимой пшеницы из расчета по 400 мг газа на кг зерна получена полная гибель аспергилла (в контроле зараженность 3%) и *Penicillium* (в контроле 2%).

Таким образом, намечается возможность разработки техники применения сероводорода в 30—43%-ных концентрациях и сернистых шлаков, как источника этого газа, для прекращения в сохраняющем зерне процессов самосогревания и гниения, вызываемых микроорганизмами. Разработка техники в производственных условиях и выяснение возможности предупреждения развития микроорганизмов в зерне повышенной влажности составляет задачу исследований 1935 г.

## 6. Сероводород как бактерицид

Впервые восприимчивость бактерий к сероводороду установил в 1929 г. Andrievsky (34), который обратил внимание на угнетение сибириязвенной палочки в процессах гниения и обработки кожсырья и предположил, что это угнетение вызывается одним из газов, выделяющихся в дубильных чанах.

Изучив отзывчивость сибириязвенной палочки к четырем из основных газов, выделяющихся в процессе дубления кожи, он установил, что наибольшими бактерицидными свойствами обладает именно сероводород, выделяющийся из сернистого натра при обезволашивании шкуры. Исходя из опытов Андриевского, Robertson (54) также провела серию исследований, вполне подтвердивших наблюдения Андриевского. Опытами перечисленных авторов установлена токсичность сероводорода для возбудителя сибирской язвы, как на вегетативных клетках, так и на спорах.

Систематическое исследование сероводорода, как бактерицида, в приложении к возбудителям болезней с.-х. растений начато в 1934 г. и проводится

старшим научным сотрудником сектора Аз.-Черн. СТАЗРА А. А. Капшук, с участием лаборанта Ивановой, под общим руководством В. И. Взорова. Бактерицидность сероводорода изучалась на возбудителях трех наиболее важных заболеваний с.-х. растений: *Bacterium malvacearum* — возбудителе гоммоза на хлопчатнике; *Bact. carotovorus* — возбудителе гнили овощей и *Bact. atrofaciens* — возбудителе бактериозов пшеницы.

Испытания велись в лабораторных условиях путем обработки чистых культур, инфицированных тест-объектов и зараженного семенного материала. Обработка газом выполнялась в стерильных колбах и эксикаторах.

Сероводород, получаемый из баллона, отмеривался по объему бюреткой, если газированию подвергались небольшие количества материала, и по весу, если семенной материал подвергался газовой обработке в дезкамере емкостью в полтонны зерна. Параллельно с этими опытами проводилось изучение действия на семена поражаемых растений, испытывавшихся на бактериях концентраций сероводорода в соответствующих экспозициях при различных температурах. Окончательные лабораторные данные вынесены для проверки в полевую обстановку.

Число повторений для каждого объекта принималось вначале десятикратное, в дальнейшем же, на основе первых опытов, оно было снижено до пяти. Результат газирования тест-объектов контролировался различными методами и на различных культурах с пересевом бактерий на питательную среду. Для количественного учета выживающих после газирования бактерий наилучшие результаты дает разведение и смыв. Наилучшей средой для выявления жизнеспособности является бульон Готтингера, а объектами для тестов семена.

К настоящему времени наиболее законченный характер носят опыты в отношении возбудителей гоммоза на хлопчатнике и бактериоза на пшенице, из которых первые оказались несколько более стойкими по сравнению со вторыми, реагируя на воздействие более высоких концентраций сероводорода в воздухе при более продолжительных экспозициях. Бактерицидными оказались для *Bact. atrofaciens* 20% концентрация сероводорода с экспозицией 72 часа и 30% концентрация с экспозицией в 48 часов, а для хлопчатника 50% концентрация газа при экспозиции в 72 часа. При сравнении роли концентрации и экспозиции можно заметить, что увеличение продолжительности выдержки в газе оказывается более эффективным, чем увеличение концентрации сероводорода при соответственно сокращенной экспозиции. В указанных условиях обработки сероводородом семена с пониженней всхожестью проявляли тенденцию к ее повышению, а нормально всхожие семена оставались без изменения. В особенности резко это явление выступало при обработке семян хлопчатника чрезвычайно низкой (50%) всхожести, которая повышалась после обработки газом на 20—30%. Не было также замечено варьирования всхожести при проращивании семян и по истечении 20-дневного срока со времени газовой обработки.

Посевы газированных семян хлопчатника в поле подтвердили результаты лабораторных опытов. Зараженность гоммозом понизилась с 18 до 1%, всходы выглядят нормальными, не отличаясь от контрольных. Лишь семядольные листки на многих растениях имели хлоротичные пятна в центральной части около жилки (напоминающие известную пестролистность клена и ясения). В остальном дальнейшее развитие этих растений не отличалось от нормально окрашенных и контрольных.

Из дальнейшего изложения будет видно, что в основном полевые опыты не расходятся с данными лабораторного испытания действия газовой обработки на всхожесть семян. Однако, проращивание надо доводить до появления настоящих листьев, т. е. до завершения всех процессов развития растения за счет питательных материалов зерна. В обычных лабораторных проращиваниях-

всходость подсчитывается по нормально развитым проросткам, между тем последние должны выйти на поверхность, дать достаточно развитые корешки и нормально окрашенные хлорофиллом листья. Лишь с переходом на минеральное питание по использовании эндосперма прекращается прямая зависимость растения от семени и тех влияний, какие могла оказать на зерно газовая обработка. В частности, образование хлорофилла начинается еще на семядольных листьях, развитие которых зависит от общего состояния зародыша, питательных запасов зерна и ферментативного аппарата семени.

В 1935 г. работа продолжается в направлении уточнения техники газирования массового семенного материала, производственной проверки бактерицидной эффективности, установленных в 1934 г., концентраций и экспозиций, оценки всхожести семян различных культур после газовой обработки в полевой обстановке и включения в испытание новых фитопатогенных бактерий.

## 7. Сероводород как акарицид

Исходя из установленной лабораторными данными токсичности сероводорода для паразитических насекомых и ряда амбарных вредителей, были заложены опыты для выяснения возможности применения сероводорода в борьбе с зерновыми клещами. Ряд лабораторных опытов, проведенных научным сотрудником химико-токсикологической секции Н. М. Эдельман в сотрудничестве с лаборантом Т. П. Сахаровой в специально сконструированной лабораторной и в производственной дезкамерах, показали, что в незагруженном зернопродуктами пространстве для полного умерщвления клещей достаточно 6% концентрации при 2-часовой экспозиции. При этом умерщвление личинок и взрослых клещей (подвижная фаза) возможно и при более коротких экспозициях, но значительно увеличенных концентрациях (30 минут и 8% концентрация газа).

В отношении проницаемости газа в рыхлые массы сероводород значительно превосходит не только хлорпикрин, но даже сероуглерод. Если для прохождения паров хлорпикрина на глубину полутораметровой зерновой насыпи требуется пятисуточная экспозиция, а для сероуглерода почти двухсуточная, то на эту же глубину сероводород проникает в течение 4 часов, а при двухсуточной экспозиции газ проникает и в более глубокие слои зерна.

Однако, в зерновом пространстве требуется увеличивать расходные нормы сероводорода, токсичные для клещей в незагруженном помещении, подобно тому, как это приходится делать при работах с хлорпикрином и сероуглеродом, увеличивая нормы вследствие сорбции части паров зернопродуктами. Сорбционная активность сероводорода весьма высока и различна для разных культур, разной степени их влажности и засоренности, в особенности минеральными примесями. Сорбционная емкость чистой пшеницы нормальной 12—14% влажности, в зависимости от температуры (ее понижения), колеблется при грубых измерениях от 10 до 20%; с повышением влажности или засоренности емкость значительно возрастает. Газоемкость ячменя по сравнению с пшеницей почти вдвое выше. Поэтому, вследствие сорбционной активности сероводорода и невполне равномерного распределения его концентраций в загруженном помещении, расходные нормы газа в зависимости от условий, влияющих на сорбционную емкость зерна, возрастают. Для пшеницы и ржи расход газа приходится увеличивать на 60—100%, а для ячменя в 3—4 раза против концентраций, смертельных для клещей в незагруженном вместилище.

Обладая высокой проницаемостью в рыхлые массы, сероводород, в отличие от парообразных фумигантов, пронизывает всю толщу зерна, чем и объясняется его токсичность не только для клещей, проникших внутрь зерна, но даже в отношении скрытой (диффузной, глубинной) инфекции. По этой причине

выветривание сероводорода из внутренних тканей зерна требует большего времени по сравнению с сероуглеродом и хлорпикрином.

Многочисленные опыты показали, что эффективность сероводорода в отношении клещей не зависит от температуры и длительности экспозиции, лишь расходные нормы газа заметно колеблются при варьировании экспозиций, температур, влажности и засоренности зерна, а также, разумеется, при недостаточной герметичности газируемого помещения. В прилагаемой таблице обобщены данные изучения токсичности концентраций сероводорода при различных условиях экспозиций, температуры, герметичности и пр.

Расходные нормы сероводорода даны в граммах на кубометр для борьбы с клещом в дезкамерах, установленных при температурах выше 12°.

	30 мин.	18 час.	24 час.	48 час.	72 час.	120 час.
Свободное помещение . .	1 000	—	90	—	—	—
Загруженное помещение:						
мешкотарой . . . . .	—	—	200	—	—	—
пшеницей . . . . .	—	—	150	110	90	70
ржью . . . . .	—	—	150	120	—	—
ячменем . . . . .	—	—	270	220	180	170
овощными семенами .	—	250	—	—	—	—
Рожь и пшеница в бунтовой укладке под брезентом . . . . .	—	—	—	—	350	300

Для обеззараживания зернопродуктов применялось, вместо подачи газа на поверхность зернового массива (как это практикуется в работах с парообразными ОВ), введение его по газопроводной трубе непосредственно в толщу зерновой укладки, исходя из того, что сероводород обладает высокой упругостью и проницаемостью в рыхлые массы, а пары его не конденсируются в капельно-жидком виде в трубе. Эти особенности сероводорода и разработанная техника введения его по трубе внутрь зернового массива побудили использовать такой способ обеззараживания зерна непосредственно в элеваторных сilosах.

Проверенные в камерах в течение летнего периода расходные нормы газа были применены в сентябре 1934 г. на Миллеровском элеваторе. Сilosы-20-метровой глубины и двухметрового диаметра заполнялись доверху сильно-зараженным клещами зерном. По центральной оси silosa вводилась 1½-дюймовая железная труба 16-метровой длины. Газ подавался в трубу по резиновому шлангу из баллона, установленного на весах. Для выхода газа в толщу зерновой насыпи из трубы последняя через каждые полметра была снабжена миллиметровыми щелями, за исключением той ее части, которая выступала над зерновой насыпью. Этот отрезок был оставлен без щелей во избежание утечки газа в точках наименьшего сопротивления (над зерном). Нижний конец газопроводной трубы, снабженный конической насадкой для облегчения ввода трубы в толщу зерна, не доходил до дна silosa на 4 метра в расчете на то, что газ в силу диффузии и большей плотности по сравнению с воздухом будет постепенно проникать в нижнюю часть silosa.

К моменту подачи газа все отверстия silosного колодца были тщательно-замазаны, за исключением оставленных щелей в нижнем выпускном люке, через которые вытеснялся воздух по мере ввода в silos газа. По истечении 6—8-минутного газопуска, когда в эти щели начинал выделяться газ, они так же тщательно заделывались мешочной набивкой с последующей глиняной обмазкой.

В виду того, что в продолжение всей операции газирования silosов и дальнейшей выдержки их под газом в помещениях элеватора наблюдалось

скопления опасных концентраций сероводорода, текущие работы на элеваторе не прекращались. Тем более не потребовалось удалять рабочих из помещений в момент открывания силосных люков для проветривания, так как зерновые массы, препятствуя быстрому выделению газа, способствовали медленной его утечке преимущественно через нижние люки в подсилосные открытые пространства. В одном из опытов (всего было обработано три силоса) ускорение утечки газа из силоса достигалось аспирацией при помощи переносного экскгаустера.

Подобным же образом оперативно-истребительная станция Крайосоавиахима выполнила зимой газовую обработку сероводородом силосов Усть-Лабинского и Чертковского деревянных элеваторов, отличающихся от Миллеровского меньшей герметичностью, а в настоящее время проводит обработку элеваторов в летних условиях.

Во всех случаях для достижения полной смертности клещей было достаточно 200—300 г сероводорода на кубометр зерна при двухсуточной экспозиции, независимо от температуры. Результат газирования контролировался, помимо обычного инспекционного способа (просев через сита с просмотром в лупу), также анализом зерновых проб при помощи бинокуляра.

Операция газирования элеваторных силосов чрезвычайно проста, доступна хорошо проинструктированному элеваторному персоналу и при строгом соблюдении элементарной осторожности практически безопасна. Возможность оздоровления зерна непосредственно в элеваторных силосах освобождает хозяйства от огромных затрат средств и времени, связанных с переброской зерна в обычно удаленные от элеваторов камеры. При этом сроки обеззараживания элеваторных запасов не растягиваются, обработке подвергается сразу весь массив зерна на месте хранения, без всякой зависимости от пропускной способности малоемких дезкамер. Отпадает также надобность в затрате химикатов на отдельную дезинсекцию силосов, проводимую при отгрузке зерна в дезкамеры.

Исходя из того, что сероводород при его чрезвычайно низкой точке кипения в обычных условиях превращается в газообразное состояние без специального подогрева и затем не конденсируется в капельно-жидкое состояние, проводка его по трубам позволяет вводить газ в любой рыхлый массив, где он, вследствие упругости, диффундирует во всех направлениях от трубы.

Легкая проводимость по трубам газа, выходящего из баллонов под давлением, побудила приступить к испытанию газирования сероводородом зерновых массивов под прорезиненными брезентами, в так называемой бунтовой укладке (колодцы из мешков). Операция выполнялась таким же порядком, как при обработке силосов, с той лишь разницей, что газопроводная труба вводилась горизонтально. Точки ввода трубы распределялись в шахматном порядке вдоль бунта, с интервалами в 2 м (радиус действия 1 м). Количество сероводорода, вводимого в каждую зону бунта, исчислялось, исходя из ее кубатуры, но с учетом того обстоятельства, что малая защищенность газируемого объекта от потери газа обязывает к повышению нормы газа, особенно в наружных зонах бунта. Вследствие этого наименьшая средняя норма газа, обеспечивающая полную смертность клещей во всей зерновой насыпи, достигала 300—400 г на кубометр зерна при 2-суточной экспозиции.

Успех этих опытов чрезвычайно важен в виду нередкого вынужденного хранения зерна под брезентами при отсутствии свободных помещений для хранения. Однако, возможность газирования зерна в бунтах требует более высоких норм расходования газа и прорезиненных или прокрашенных брезентов для изоляции насыпи.

Испаряемость сероводорода из баллона даже при зимних температурах послужила основанием к испытанию его эффективности в зимних условиях. В серии опытов три бунта обрабатывались при температуре воздуха — 20 до

—30°, а зерна от +1 до —4°. Расход газа был преувеличенный: 350—500 г на кубометр зернового массива. Через 20 часов была установлена полная смертность клещей и их яиц, что подтверждено и 2-недельными наблюдениями центральной лаборатории ГХИ (Б. Д. Девель с сотрудниками). В силосах Усть-Лабинского и Чертковского элеваторов полный результат был получен работниками ОИС Осоавиахима при 200—850-граммовой норме сероводорода на кубометр зернового массива, обрабатываемого также в зимнее время при температуре —35°.

## 8. Сернистые шлаки как средство для обеззараживания зерна

В промежутках между зернами, в особенности при повышенной влажности зерна, сопутствующей значительному размножению клещей и плесневиков, имеются вне необходимые условия для разложения сернистого алюминия с образованием сероводорода. Исходя из этого, были проведены лабораторные испытания шлаков на клещах и изложенные выше опыты обеззараживания зерна, пораженного плесневиками.

Сильно зараженное четырьмя видами клещей, вместе с их гипопусами и яйцами, зерно помещалось в банки, внутри которых закладывались матерчатые пакетики с навесками шлаков в количестве, рассчитанном на выделение от 250 до 350 мг сероводорода на килограмм зерна; экспозиции от 2 до 4 суток при температуре около 16—18°. Прогазированное зерно помещалось в термостат, где выдерживалось в течение двух недель при благоприятных условиях температуры (20—22°) и влажности (смоченная фильтровальная бумага).

По истечении двухнедельного контроля, показавшего полную смертность клещей, яиц и гипопусов, опыты были перенесены в производственную обстановку, где обработке подверглись зерновые бунты под прорезиненными брезентами.

Для насыщения зерновых массивов газовыми выделениями из шлаков было бы достаточно пересыпать последними зерно, однако, тогда пришлось бы в дальнейшем провеивать продовольственное зерно для очистки его от порошкообразных остатков после разложения шлаков (гидрата окиси алюминия). В этих целях дробленые шлаки (2—8-миллиметровый помол) закладывались в зерновую насыпь в опорожненных мешках, которые размещались в толще зерна в распластанном виде в шахматном порядке. Расстояние между каждой прослойкой мешков, содержащих шлаки, составляло около метра, но с таким расчетом, что первый слой мешков раскладывался в зерновой насыпи на высоте одного метра от пола; следующий размещался метром выше первого слоя, самый верхний слой шлаков располагался ближе к поверхности зернового массива (20 см), исходя из того, что наружные слои зерна менее защищены от утечки газа и более доступны для затекания свежего воздуха.

Зарраженность ржи превышала вторую степень (свыше 1500 клещей на килограмм зерна, не считая яиц); влажность зерна немного повышенная (16%), температура его колебалась в пределах 10—12°. В среднем на тонну зерна закладывалось по 1,5—2 кг шлаков, содержащих 20—40% сульфида.

Пересыпка шлаков в мешки и раскладка последних в зерне выполнялась без противогазов; взамен последних некоторые рабочие ограничивались обвязкой носа и рта платком. Хотя шлаковая пыль на месте заполнения мешков в изобилии оседала на одежду и проникала даже в незащищенный платком нос и попадала на глаза работавшим, несмотря на это, головной боли или каких-либо других признаков отравления не отмечалось. В производственной практике, разумеется, следует настаивать на соблюдения всех правил предосторожности: наклоняющийся над барабаном для зачерпывания шлаков в мешки

должен пользоваться противогазом; остальных, обслуживающих место пересыпки шлаков, достаточно снабдить очками и респираторами или платками для обвязки носа и рта.

Выложенные бунты были покрыты прорезиненным брезентом на 4 суток, по истечении которых в зерне констатирован сильный запах сероводорода. Влажность обработанного шлаками зерна снижалась на 0,5—1% вследствие поглощения ее шлаками в процессе реакции. Во взятых на пятый день пробах зерна из разных точек бунта двухнедельными лабораторными наблюдениями установлена полная смертность клещей и их яиц.

Таким образом, сернистые шлаки пригодны для борьбы с зерновыми клещами во всех условиях, где имеется возможность выполнить частичную перекладку зерновой насыпи (например, в бунтовой укладке, в зернохранилищах колхозного типа и т. п.). Семенное зерно, мешечную тару, подпольные пространства и т. п. можно непосредственно пересыпать шлаками, пользуясь и более грубым их дроблением (до 1 см).

Перекладка зерновой насыпи для размещения шлаков компенсируется чрезвычайной простотой и практической безопасностью этой работы. По этой причине шлаки более удобны в колхозных складах, железнодорожных пакгаузах, неисправных или мало загруженных помещениях, в отсутствии опытных техников, необходимых при работах с баллонами сжиженного газа.

Менее удачным был опыт использования прогазированного зерна, как носителя поглощенного, постепенно выделяющегося сероводорода. Исходя из грубого подсчета, предполагалось, что каждый килограмм зерна выделяет 50 мг газа; поэтому свежепрогазированное зерно было сложено послойно с заряженным в соотношении 2:1. По истечении трех суток в бунте была установлена смертность клещей только на 20%, в некоторых пробах на 40%, а в верхнем слое клещи остались полностью живыми. Очевидно, что соотношение между газированным зерном и зерном зараженным было недостаточным для скопления в течение 3 суток достаточной концентрации газа и получения более высоких результатов. Этот вопрос еще требует тщательного изучения, так как его успешная разработка могла бы иметь полезное практическое применение, особенно в элеваторных условиях.

Изложенные выше опыты обеззараживания зерна в бунтовой укладке, испытания сероводорода в зимних условиях и некоторые другие работы выполнены автором в Москве на Братцевской хлебной базе Заготзерно и в лаборатории ГХИ при активном содействии персонала этих организаций. Успешное разрешение этих задач было обеспечено внимательным отношением и конкретной деловой помощью со стороны председателя Комитета Заготовок при СНК И. М. Клейнера.

## 9. Изучение пригодности газированных зернопродуктов для фурожных целей

Как показали исследования, сероводород глубоко проникает во внутренние ткани зерна, при этом некоторое и довольно большое количество газа ими поглощается. В зависимости от рода культур, степени влажности зерна, примененных концентраций, газ сорбируется в широких пределах. Наибольшей сорбционной емкостью обладают пленчатые культуры и в тем большей степени, чем выше влажность зерна, а также, чем большие концентрации сероводорода применялись при фумигации. Поглощение газа можно заметить по падению давления и повышению температуры на 1—2°. В отдельных случаях химическими анализами можно обнаружить в зерне до 20% израсходованного газа.

Глубокая проницаемость сероводорода в ткани зерна наделяет его дезинфекционными свойствами в отношении диффузных грибных заболеваний зерна

(фузариоз и другие), недоступных наружно-действующим проправителям, но зато требуется довольно большое время для полной дегазации фуражного и продовольственного зерна.

При самопроветривании зерновой насыпи межзерные пространства освобождаются от газа путем диффузии; одновременно с этим идет десорбция газа из самого зерна. Продолжительность последней зависит не только от количества поглощенного газа, но и от целого ряда физических условий, влияющих на течение этого процесса.

Во всяком случае, при самых благоприятных условиях практически достаточная дегазация зерна требует не менее двух недель, затягиваясь в нормальной  $1\frac{1}{2}$ —2-метровой зерновой насыпи и в обычных летних условиях до 4—5 недель, а если при газировании применены нормы сероводорода выше 200 г, то до  $1\frac{1}{2}$ —2 месяцев. В зимних условиях, как показали ориентировочные опыты, дегазация зерна затягивается на более продолжительные сроки, причем окончательное вытеснение остатков газа достигается только в период весеннего повышения температуры внутри зерновой насыпи.

Проводимые в настоящее время опыты показывают, что дегазация зернового массива может быть значительно ускорена перемещениями зерна путем перепачиваний, переброски на зернопультах и транспортерах, а также, по-видимому, слабым прогревом зерна в течение нескольких десятков минут или солнечной его сушки в течение нескольких часов.

Вопрос о времени, необходимом для освобождения от газа, имеет практическое значение для определения сроков, по истечении которых газированные зернопродукты могут применяться для фуражных или хлебопекарных целей, так как, хотя уже через  $1\frac{1}{2}$ —2 недели запах сероводорода может быть обнаружен лишь путем подогрева зерна, однако, невыветрившийся газ может либо попасть в организм животных, потребляющих зерно в непереработанном (сыром) виде, либо будет вытесняться в процессах перемола зерна и хлебопечения.

Исследования, проведенные по нашему заданию в Ростовском мединституте проф. Цитовичем и д-ром Мишениным, показали, что систематическое кормление животных фуражом (сеном и зерном), обработанным удвоенными концентрациями сероводорода, без полной в дальнейшем его дегазации вызывает у животных ряд признаков патологического характера. Подопытные животные отличаются от контрольных потерей веса и неравномерными температурными кривыми. Затяжка опыта в такой острой постановке, т. е. выдача на корм в прогазированном и недостаточно проветренном виде не только зерна, но и сена, влечет за собой постепенное истощение организма и даже смерть животного (кролики). Переключение рациона лихорадящих животных на негазированные корма постепенно прекращает ненормальные температурные явления и симптомы истощения, приводя животных к медленному выздоравливанию.

Судя по предварительным данным анализа кривых и всей совокупности клинических наблюдений, сероводород, проникая с кормом в организм и растворяясь в крови, по-видимому, соединяется с органическим железом, вследствие чего кровь приобретает несколько более темную окраску.

Наряду с этим, выдача животным дегазированного корма, или чередование газированного фуража с негазированным, не отражается заметным образом на общем их состоянии, весе и температурных кривых. Вскрытием таких животных после полуторамесячного периода их содержания на дегазированном фураже (как показали работы комиссии при Ростовском зоопарке) не обнаружено признаков острых явлений или каких-либо перерождений тканей у животных (кролики, петухи).

Систематическими анализами установлено, что содержание сероводорода в газированном зерне в процессе его самопроветривания постепенно падает.

и спустя различное время, зависящее от техники газирования и условий самопроветривания зерна, в последнем не удается обнаружить сероводород ни органолептически, ни при помощи реактивов, вступающих в соединение с сероводородом. Так, например, весной 1935 г. в пробах зерна, взятых из бунтов, обеспеченных хорошим доступом воздуха, через 30—40 дней после обработки сероводородом (200 г на т) последний не удалось обнаружить даже при помощи чувствительных индикаторов.

Не исключена возможность, что последние остатки невыветрившегося сероводорода, как вещества химически не стойкого, при наличии в зерне влаги и небольшого количества воздуха, в конечном итоге могут окисляться до элементарной серы. Это можно предполагать по обнаружению в зерне, газированном удвоенными концентрациями сероводорода и оставленном на 2—3 месяца без перелопачивания (т. е. в условиях, способствующих значительному поглощению газа и постепенному окислению невыветриваемого сероводорода), избытка серы на несколько сотых процента против контрольной навески. Если бы в условиях, затягивающих самопроветривание зерновой насыпи на длительный период времени, это явление действительно имело место, то и тогда вряд ли можно предполагать, что ничтожные следы серы, могущие варьировать в суточном рационе в пределах десятков или сотен мг, смогут отразиться на здоровье животных.

В кислом содержимом желудка сера должна остаться без изменений, а в щелочном содержимом кишечника она может частично превратиться в сульфидрат натрия, который, даже при специальном и одновременном приеме внутрь более значительных количеств серы, усиливает перистальтику кишечек.

Количество органической серы подвержено значительным колебаниям в различных кормовых белках, достигая в растворимых альбуминах величины, выходящей за указанные выше пределы. Сера является одним из важнейших органогенов; в виде различных препаратов и в чистом виде она нередко применяется в ветеринарной практике в качестве лечебного средства, в особенности для молодых животных.

Продолжающиеся исследования ведутся в нескольких направлениях: предстоит выяснить скорость естественной регенерации гемоглобина при чередовании в кормовом рационе животных газированного и негазированного фуражажа<sup>1</sup>; наряду с этим изучается безвредность для организма животных фуража разной степени его дегазированности.

## 10. Оценка хлебопекарных свойств газированных зернопродуктов

Сероводород, обладающий фунгисидными свойствами, должен действовать угнетающим образом и на дрожжевые грибки. Опытами газовой обработки дрожжей подтверждена отзывчивость последних к воздействию сероводородом. Исходя из этого, следовало ожидать, что сероводород, в случае сохранения в муке до приготовления из нее теста, должен действовать угнетающим образом и на процессы брожения.

Серия выпечек, проведенная на заведомо недегазированном материале (для чего последний обрабатывался также повышенными концентрациями), показала, что, хотя сероводород, как и следовало ожидать, полностью вытесняется в процессе замочки муки горячей водой и дальнейшего нагрева теста, од-

<sup>1</sup> Как известно, сульфогемоглобин легко получается экспериментально в крови *in vitro* (вне живого организма); получение устойчивого сульфогемоглобина в живом организме экспериментально не подтверждается и поэтому в литературе подвергается большому сомнению.

нако, заметно тормозится развитие дрожжевых грибков, что отражается на энергии подхода теста. В итоге хлеб из непроветренной муки получается более крепнопористым и, следовательно, с меньшим объемным выходом.

Большой интерес представляет опыт выпечки хлеба из зерна, прогазированного на Миллеровском элеваторе и пролежавшего в бетонированном си-лосе без проветривания в течение 4 месяцев. Несмотря на то, что сероводород не только сохранился в зерне, но даже ощущался при его помоле и тестоведении, выпеченный хлеб соответствовал установленному стандарту и по формуле ВИРа оценен, как хлеб хорошего качества.

Для изучения пригодности на выпечку зерна разной степени дегазированности проведены серия опытов. Три бунта пшеницы, по 2½ вагона каждый, были подвергнуты 24-часовой обработке сероводородом из расчета по 200 г на кубометр зерна. Каждую десятидневку отбирались пробы для исследования. Хлебопекарные анализы, выполненные Азово-Черноморским Мукомольно-Зерновым Институтом (Е. М. Цвикак), показали, что в течение первых трех десятидневок сероводород продолжал оставаться в муке до ее замеса горячей водой и подхода теста. Несмотря на это, начиная со второй десятидневки, хлебы по всем признакам, входящим в формулу ВИРа, получили уже положительную оценку, не отличаясь от контрольных. Спустя месяц сероводород уже нельзя было установить в процессе тестоведения ни органолептически, ни химически. Через 40 дней прогазированная партия пшеницы была подвергнута перемолу и часть ее, в количестве одной тонны, была выпечена в присутствии специальной комиссии на Ростовском хлебном заводе. Анализом муки установлено слабое и нехарактерное изменение окраски индикатора. По заявлению старшего дрожжевара завода, при изготовлении опары ощущалась амбарная затхлость с примесью запаха, напоминающего сероводород. Однако, ни при замесе теста, ни при его разделке, а также и выпечке, сероводород не был обнаружен ни по запаху, ни химическими реактивами, несмотря на просасывание воздуха непосредственно из дежей.

Аналогичный опыт был проведен Московской комиссией, где для выпечки была взята рожь, прогазированная зимой удвоенными концентрациями и поступившая на перемол без перелопачивания или других способов, содействующих проветриванию зерна. Выпечка была проведена при закрытых вентиляторах в целях выяснения вопроса о возможном отравлении атмосферы до ступени, переходящей в опасную с точки зрения охраны труда. Несмотря на это, анализами воздуха, взятыми у мест тестоведения, обнаружено содержание 0,0014 мг сероводорода на литр воздуха, т. е. в 10 раз меньше, чем норма, установленная органами охраны труда, как совершенно безопасная для рабочих помещений. Выпеченный хлеб соответствовал установленным стандартам и поэтому, как и на Ростовском хлебозаводе, он был признан годным для продажи населению.

Химическими анализами в выпеченных хлебах, даже тогда, когда они выпекались из заведомо непроветренного зерна, сероводород не обнаруживался, так как газ полностью вытесняется высокими температурами и углекислотой.

Анализ хлеба, выпеченного из заведомо непроветренного зерна (притом подвергнутого обработке удвоенными концентрациями сероводорода), показал прибавку в нем серы на 0,01%. Согласно исследованиям Надсона и Красильникова, дрожжи, развиваясь в питательной среде, содержащей сероводород, могут окислять последний до элементарной серы, отлагающейся в их клетках, этим и можно объяснить некоторое увеличение серы. Очевидно, что при перемоле проветренного зерна или вытеснении последних остатков газа во время замочки муки горячей водой дрожжевые клетки, развивающиеся при подходе теста, будут лишены сероводорода, либо таковой может быть будет образовываться только из белковой серы.

## 11. Действие сероводорода на семена и растения

Как известно, положительные качества ряда химикатов, применяемых для обеззараживания зерна в отношении грибных заболеваний и амбарных вредителей, сильно ограничиваются тем обстоятельством, что они в той или иной, иногда значительной, степени оказываются губительными для всхожести и энергии прорастания семян (это является недостатком для таких хороших проправителей, как формалин, препараты мышьяка, меди и ртути). По иностранным литературным данным, вошедшим в статью Wille (61), подтвержденным рядом и наших работников, отмечено, что хлорпикрин, даже в тех концентрациях, которые применяются для борьбы с амбарными вредителями, снижает всхожесть большинства культур иногда до 30% и больше. В особенности восприимчиво зерно выше 14% влажности и газированное в первые месяцы после обмолота.

Сероуглерод, повидимому, не снижает всхожести большинства семян. Однако, как показали работы Р. А. Кульгачевой (12), семена некоторых культур, вопреки укоренившемуся мнению, оказываются заметно отзывчивыми даже к сероуглероду. По указанию Попова и Беззуб (18), всхожесть семян может понижаться также при обработке их сероуглеродом до наступления физиологической зрелости зерна.

Надо сказать, что исследований по влиянию отдельных фумигантов и проправителей на всхожесть главнейших культур и основных их сортов проведено недостаточно. Необходимо доводить изучение этого вопроса не только до сорта, но также возраста и общего состояния зерна, разных условий и техники обработки, последующей сохранности и т. д.

Учитывая свойства сероводорода, позволяющие широко использовать его в зерновом деле, в особенности, как проправителя, эффективного даже в отношении скрытой инфекции и, принимая во внимание, что фунгисидные концентрации отличаются большими дозировками и экспозициями, пришлось проверить действие акарисидных и фунгисидных концентраций на семена большого количества культур и сортов. В этих целях, помимо тех наблюдений, которые накаплялись в процессе исследований фитопатологической, энтомологической и бактериологической лабораториями были проведены широкие испытания сортового материала при участии лаборатории Крайсортсемовоши, контрольно-семенной станции ГСИ и специальными опытами нашего Института. Необходимый для исследований семенной материал урожая предшествующего года был получен от Крайсортсемовоши (преимущественно овощные культуры), от Сортсемтреста (зерновые культуры), от Аз.-Черн. отделения ВИРа и ряда опытных учреждений Союза. Через испытания прошли десятки номеров зерновых культур (включая некоторые сорта мировой коллекции ВИРа) и различных полевых культур (масличных, овощных, технических и пр.).

Газовая обработка семенного материала, проводимая фитопатологической и бактериологической лабораториями Аз.-Черн. СТАЗРА, выполнялась одновременно с тест-объектами в лабораторных условиях в больших эксикаторах. Газ отмеривался при помощи бюреток с делениями. Для устранения парциального давления эксикаторы соединялись со спавшейся резиновой камерой, которая, по мере подачи газа, увеличивалась в объеме соответственно количеству вводимого в эксикатор газа. После перемешивания смеси газа с воздухом путем нескольких сжатий резиновых камер последние изолировались за jakiom. Проращивание семян выполнялось на фильтровальной бумаге в тарелках, в чашках Коха, на песке и в специальных проращивателях, с подсчетом зерен, давших проростки нормальных размеров.

Для окончательных сопоставительных испытаний пробы семян подвергались газовой обработке в специальной дезкамере емкостью в  $\frac{1}{2}$  тонны зерна.

Мешочки с испытуемыми пробами семян размещались в толще пшеницы, служившей балластом для заполнения всего объема дезкамеры. Последняя каждый раз заполнялась свежим негазированным балластом (зерном пшеницы) из постоянных запасов Заготзерно. Прогазированный материал передавался на контрольно-семенную станцию для изучения всхожести. Так как каждая сортовая партия подвергалась газовой обработке при разных условиях и в разное время, проращивание газированного зерна проводилось каждый раз с параллельным проращиванием контрольного негазированного образца.

Испытанию подвергались концентрации сероводорода от 16 до 40% и экспозиции от 24 до 96 часов. Семена поступали на проращивание как на следующий день после газовой обработки, так и через промежутки в 2 недели; некоторые образцы испытаны проращиванием через 2—3 месяца.

Анализ обширного материала показывает, что большинство культур и стандартных их сортов к сероводороду невосприимчивы даже при обработке семян фунгисидными концентрациями газа в течение 2—3 суток. Некоторые культуры и сорта обнаружили склонность повышать всхожесть и энергию прорастания семян. Однако, наряду с этим, выявились некоторые культуры и сорта, снижающие всхожесть и энергию прорастания. В отдельных случаях можно уловить снижение всхожести семян вследствие увеличенных концентраций и экспозиций; в то же время длительная (1—3-суточная) выдержка в атмосфере чистого сероводорода (100% концентрация) не отразилась на всхожести семян пшеницы и хлопка.

Семена некоторых сортов в одних опытах проявляли тенденцию к прибавке, а в других — к снижению всхожести на несколько процентов (колеблющихся в пределах ошибки опыта) без всякой коррелятивной связи с концентрациями газа. В виду того, что газирование, проращивание семян и оценка результатов выполнялись различными лабораториями, не исключена возможность, что результаты опытов и подсчетов могут несколько колебаться, хотя значительных колебаний ошибок опытов и расхождений между ними не имеется.

Вследствие обилия номеров подопытных сортов и разнообразия методических вариантов истекшее лето было заполнено только лабораторным изучением всхожести газированных семян. Лишь несколько яровых и озимых сортов зерновых культур весной и осенью 1934 г. и весной 1935 г. высажено для проверки лабораторных данных по действию сероводорода на грибные и бактериальные болезни и на урожай от проправленных семян. Озимые пшеницы, яровые пшеницы и хлопок дали нормальные всходы и травостой, за исключением некоторых яровых пшениц, о которых речь впереди.

В 1935 г. организуется систематическое изучение этого вопроса на обширном сортовом материале с соблюдением всех условий, установленных методикой этого дела, с обязательным грунтовым контролем и доведением его до получения первой пары настоящих листьев, а в отношении некоторых главнейших для Азово-Черноморского края сортов — с доведением учетов до урожая.

Необходимость грунтового контроля выявила в 1935 г. в связи с весенними учетами всходов на сортовыспытательных участках. В двух районах был отмечен резкий выпад всходов на делянках, засеянных яровыми сортами: Лютесценс 062, Мелянопус 069 и Аффине.

Обследованием установлено, что, несмотря на почти полное использование эндосперма и нормальные размеры проростков, по которым в лабораториях обычно ведут учет всхожести, значительная часть последних не вышла из почвы на поверхность, а из взошедших растений многие имели неравно-

мерно окрашенный первый листок, который был почти лишен хлорофилла<sup>1</sup>. Указанное явление наблюдалось пока только на упомянутых сортах яровых пшениц, обработанных сероводородом в фунгисидных концентрациях и экспозициях. Семена этих же сортов, обработанные энтомологическими концентрациями (200 г и 24 часа), дали нормальные всходы.

Общая картина поведения семян этих сортов в почве показывает, что протеолитические и амилолитические ферменты, содействующие использованию запасов белка и крахмала в зерне, в результате газовой обработки совершенно не пострадали.

Зав. энзиматической лабораторией ВИРа С. М. Прокошев высказал предположение, что приостановка выхода проростков на поверхность и задержка хлорофиллообразования является результатом угнетения каталазы, регулирующей эти процессы.

Не исключена возможность допущения какой-либо ошибки в процессе газовой обработки; лабораторные проращивания, которые обычно не доводятся до стадии всходов, своевременно не обнаружили резкого снижения всхожести газированных образцов указанных сортов, а при проверочном проращивании оказалось, что всхожесть была пониженней и в лабораторных условиях.

Для проверки семена пшеницы Лютесценс и Мелянопус были прогазированы вторично и высевены в начале июня; эти посевы не дали выпада всходов, хотя хлоротичные листья на некоторых растениях наблюдались и в этих посевах.

Этот вопрос поставлен в центре внимания для всестороннего изучения в лабораторной и полевой обстановке с детальным исследованием его с точки зрения физиологии и биохимии. В разработке его примут участие, помимо организуемой при Аз.-Черн. СТАЗРА физиологической лаборатории, биохимическая лаборатория ВИРа и Краевая контрольно-семенная станция. По вопросу о действии сероводорода на ткани вегетирующих растений специальных исследований в литературе найти не удалось. Как видно из изложенных материалов, в 1934 г. мы не ставили своей задачей разработку техники применения сероводорода для борьбы с вредителями на растениях в грунте. Поэтому мы располагаем только небольшими наблюдениями по этому вопросу, носящими лишь ориентировочный характер для организуемых исследований в предстоящем году.

Как известно, сероводород выделяется при гниении растительных остатков в почве и, следовательно, может сопутствовать жизнедеятельности растений. Имеются лишь отрывочные экспериментальные данные Уайта, косвенно свидетельствующие о стимулирующем действии сероводорода на развитие корневой системы злаков. Надо думать, что, как носитель одного из важнейших органогенов — серы, сероводород при его химических особенностях не может быть совершенно безразличным элементом газовой среды в почве. По указанию академика Костычева, сера, как материал для построения белков, может быть усвоена из почвы растениями только в виде солей серной кислоты. При распаде же белков сера возвращается в окружающую среду не в виде окисленного производного, а в виде сероводорода; последний путем сложных превращений с участием микроорганизмов снова переводится в серную кислоту и ее соли, годные для питания растений.

Обширный материал о значении серы сульфидрильной группы цистеина накоплен в связи с изучением физиологического значения глютатиона. Это —

<sup>1</sup> Любопытно, что в большинстве случаев такие белые листки в течение нескольких последующих дней окрашиваются в нормальный зеленый цвет, начиная сверху и по бокам. Это не мешает образованию нормально окрашенных последующих листьев, а также не влечет, повидимому, отставания в росте таких, вышедших на поверхность, растений.

фермент, центральное звено в молекуле которого—цистеин, известен, как аминокислота, с характерной сульфидрильной группой HS. Как видно из литературной сводки по этому вопросу, данной С. М. Прокошевым (20), рядом авторов установлена регулирующая роль глютатиона в деятельности целого ряда ферментов в процессе клеточного деления и роста. При этом замечено, что вся роль в этих функциях принадлежит группе серы в молекуле цистеина.

Выше было упомянуто, что многие семена после обработки их сероводородом ускоряют энергию прорастания иногда настолько, что газированная партия семян уже на третий день давала полное количество проросших семян, в то время как контрольный образец затягивал этот процесс до 8—10 дней.

В упомянутой выше сводке Прокошева приводятся данные сотрудников института Бойс-Томпсона в Америке—Гутри, Денни и др., которыми установлено, что такие вещества, как тио-мочевина и роданистые соли, т. е. вещества, содержащие в своем составе серу, являются стимуляторами прорастания клубней картофеля. Исходя из этого, другой сотрудник того же института—Миллер исследовал влияние ряда серусодержащих соединений, в том числе и сероводорода, на прерывание покоя у свежесобранных клубней картофеля, причем установил, что обработка сероводородом картофельных клубней в течение 24 часов вызывает значительное повышение их дыхания, ряд биохимических изменений в составе ферментативного аппарата клубня, прерывание покоя и быстрое их прорастание. Эти исследования открывают перспективы применения сероводорода в целях использования клубней из первого урожая картофеля в качестве семенного материала для второго урожая. Вопрос заслуживает всестороннего изучения ввиду того, что стадия длительного покоя присуща также луковицам ряда с.-х. растений и многим семенам, в особенности кормовых трав.

В упомянутой работе Марша указывается, что сероводород в применявшихся им концентрациях для воздействия на мучнисторосянковые и другие грибки оказался безвредным для таких нежных растений, как клубника и смородина. Как указано выше, в наших опытах концентрации, дающие полную смертность вредной щитовки, не отразились на состоянии обработанных саженцев, которые в дальнейшем нормально укоренились, распустили почки и продолжают дальнейшую вегетацию.

В опытах опыливания сернистыми шлаками сомкнутого травостоя и некоторых деревьев ни разу не было отмечено каких-либо ожогов листвы. На следующий день после опыливания можно было наблюдать энергичное посещение цветущих экземпляров растений пчелами, что свидетельствовало также о нормальном функционировании цветка.

Наряду с этим, при обработке сероводородом изолированных растений замечено, что некоторые из них (например, всходы капусты и яблоня) после длительной обработки высокими концентрациями реагируют сильными повреждениями листьев, носящими характер ожогов. При 30 и 60-минутной обработке противощитовочными концентрациями сероводорода изолированных верхушек ветвей повреждений не наблюдается. Обработка удвоенными концентрациями сероводорода, либо в течение более длительного времени дает сильные ожоги листвы. Саженцы после эффективной обработки против щитовки укоренились и распустились нормально.

Имея в виду перспективы применения сероводорода для дезинфекции овощхранилищ и обеззараживания фруктов, покрытых щитовкой, Г. Г. Лебзиной проведена небольшая серия опытов обработки корнеплодов и яблок сероводородом в различном сочетании концентраций и экспозиций. Эта работа находится пока еще в самой начальной стадии, однако, несмотря на наличие значительных ожогов на некоторых плодах и овощах, повидимому,

намечается возможность подбора такого сочетания концентраций и экспозиций, при котором может быть удастся сохранить лежкость и качество обработанных газом объектов. Любопытно, что морковь и яблоки по извлечении из камеры в течение 2—3 суток имеют резко выраженный запах, напоминающий запах чеснока, в то же время свекла и картофель этим запахом не обладают. После исчезновения чесночного запаха газированные яблоки отличались более интенсивным ароматом по сравнению с контрольными.

## 12. Источники и технические пути получения сероводорода

Открытый в 1777 году шведским химиком Шееле сероводород в сжиженном состоянии впервые получен еще в первой половине прошлого столетия Фарадеем при его знаменитых опытах, доказавших сжимаемость газов под давлением.

Несмотря на важное промышленное значение соединений серы и широкое распространение выходов сероводорода в различных отраслях промышленности, огромные количества этого газа на многих предприятиях еще вылетают в трубы. По данным Либермана, в Англии на содовых производствах 38% выхода сероводорода, вытесняемого из сернистого кальция углекислотой, сжигают в особых печах в присутствии бокситов, как катализаторов, для получения элементарной серы. Этим путем в Англии ежегодно добывается около 30 000 тонн серы, т. е. количество, которое Россия в 1913 г. импортировала из других стран.

На некоторых заводах (например хлорбариевых) значительная часть сероводорода поглощается каустической содой с получением сернистого натра, на других газ обеззараживается кальцинированной содой. В империалистическую войну американская армия применяла сероводород на германском фронте в качестве боевого отравляющего вещества.

К настоящему времени накопилась большая серия работ по изучению сжиженного сероводорода, как растворителя при низких температурах, заменяющего сероуглерод, эфир, бензол и другие дефицитные, либо специфические растворители, а также как промежуточного продукта в различных отраслях технологии (Шатенштейн, 30).

Для сельскохозяйственных целей сжиженный сероводород может быть получен из чрезвычайно разнообразных сернистых соединений путем разложения их минеральными кислотами, а некоторых из них даже углекислым газом. На большинстве предприятий именно при этих процессах и выделяется наибольшее количество сероводорода. Однако, при наличии у промышленности выходов сероводорода, причиняющего иногда даже ущерб предприятиям, предпочтительнее наладить сжижение готового газа, не оставляя без внимания источников и путей специальной его добычи.

В частности, большой интерес представляет использование сульфида кальция действием углекислого газа или хлористого магния. По этому способу в Германии велась добыча сероводорода для получения необходимых в военных целях соединений серы в течение 1916—1920 гг. Получаемый этим способом сероводород настолько чистый, что может быть сжижен непосредственно. Одновременно при этом будет получаться окись магния, которая, как более ценный продукт, покроет все расходы по добыче сероводорода. Как известно, на территории нашего Союза имеются многочисленные озера, богатые хлористым магнием.

Неисчерпаемым материалом для получения сероводорода может явиться огромное количество сернистого газа из обжиговых газов цветной металлур-

гии в связи с широко налаживаемым их уловлением. Восстановление двуокиси серы в сероводород достигается пропусканием через раскаленный уголь сернистого газа с парами воды при помощи инжектора Кертина.

Большой интерес, по указанию Вигдорова и Деркачева (5), представляет способ, предложенный Дилем и заключающийся в окислении содержащегося в доменных шлаках сульфида кальция воздухом, или же посредством какого-либо сульфата, как например, гипса или ангидрида при содействии воздуха. Этот способ представляет интерес не только вследствие простоты аппаратуры, но также вследствие того, что для реакции используется тепло шлаков, выходящих из печей, нагретых до 1000°.

Многомиллионный запас шлаков, содержащих серу, может оказаться источником сероводорода в связи с разрабатываемой в настоящее время рядом институтов техникой получения из шлаков бетоноподобного материала по методу Шейнгоффера (32). Металлургический завод в Любеке уже размалывает шлаки на бегунах; при подогревании размолотых шлаков во влажном состоянии выделяется сероводород, а шлаковая смесь превращается в липкую массу, идущую на изготовление кирпичей, отличающихся ценными механическими достоинствами и дешевизной.

Огромное количество сероводорода выделяется в генераторных цехах разнообразнейших предприятий вследствие содержания серы в углях, подвергаемых перегонке с паром. Если бы удалось наладить поглощение сероводорода какими-либо специфическими поглотителями (вроде окиси магния, активированного угля или фенолята натрия, феррогеля) и последующую регенерацию этого газа в чистом виде, пригодном для сжижения, то на коксоперегонных заводах и в генераторных цехах мы получили бы огромнейшие источники сероводорода, причем предприятия, ведущие добчу генераторного газа, получили бы возможность пользоваться даже низкосортными, богатыми серой, углами.

Аналогичный интерес представляет использование сероводорода в процессах гидрогенизации нефтей, в особенности богатых серой (например среднеазиатских), а также восстановление сернистого газа, выделяющегося при нагреве кислых гудронов. Заслуживают внимания примеси сероводорода в газах сланцеперегонных заводов.

Выше уже отмечалось, что сероводород может быть получен из сернистых шлаков без затраты каких-либо кислот и без всяких специальных операций непосредственно на месте с.-х. применения этого газа.

Сернистые шлаки (плав) представляют собою продукт сплавления пиритов с бокситами в присутствии железных стружек. Активным началом в получающихся шлаках является сернистый алюминий, который, гидролизуясь влагой воздуха, выделяет сероводород, превращаясь при этом в гидрат окиси алюминия. Побочным продуктом при выплавке шлаков является кремнистый чугун, имеющий специальное применение в технике. Необходимые для этого производства пириты и бокситы являются широко распространенным, дешевым и недефицитным сырьем в нашем Союзе. Выплавка шлаков может быть осуществлена в районах дешевой электроэнергии (основная статья расходов) в электропечах, либо на месте добычи исходного сырья (например на Урале) в доменных печах.

Сернистые шлаки (помимо непосредственного использования в дробленом виде, т. е. в качестве с.-х. химиката) при наложенном производстве алюминия через сернистый алюминий будут колоссальным источником сероводорода для сжижения.

Получаемый из сернистого алюминия путем обработки его водой или паром (следовательно, без участия минеральных кислот) сероводород отличается отсутствием примеси каких бы то ни было газов, затрудняющих его сжижение.

Очистка сероводорода, получаемого этим способом, от обильных паров воды может быть достигнута путем ее вымораживания, поглощения или пропуска через насадку с кусковым шлаком (указание С. А. Вигдорова).

Высокая производительность существующих электропечей или доменных печей сможет не только покрыть потребности сельского хозяйства в сернистых шлаках и сероводороде, но значительное количество этого газа в удобном для промышленной техники сжиженном состоянии может найти себе применение в различных отраслях промышленности в качестве сырья, полупродукта или растворителя.

### 13. К вопросу о корродирующих свойствах сероводорода

Несомненно, налаживание производства сероводорода, как промышленного продукта, тормозилось не только слабой разработанностью вопроса об использовании его, как полупродукта, но и разрушительным действием этого газа на различные материалы, в особенности металлы заводского оборудования (котлы, аппараты) и трубопроводы для воды с значительным содержанием сероводорода.

По указанию инженера Акимова (2), сероводород в присутствии кислорода и влаги воздуха действует так же, как кислота, тем более, что в этих условиях на ряде предприятий не исключена возможность образования и серной кислоты. В этом случае, кроме сульфидов и серы, — продуктов разъедания металла, — могут встречаться и сернокислые соли. Сульфиды и сера действуют иногда как катод и этим, в свою очередь, увеличивают скорость разъедания.

В 1912 г. Бонгсет (35) сообщил, что он, придавая перспективное значение сжиженному сероводороду, провел многочисленные опыты получения и хранения этого газа в сжиженном состоянии. При этом ему не удалось найти металла для изготовления труб и, главным образом, вентилей, которые могли бы противостоять разрушающему действию сероводорода.

Указания Бурцет в настоящее время в значительной степени потеряли свое значение, так как теперь в промышленности находят широкое применение химически устойчивые сплавы железа, алюминия, пластических масс, а кроме того, современной металлургией разработано около 60 различных сплавов, стойких к сероводороду даже в нагретом состоянии в присутствии влаги и воздуха. В большинстве случаев это сплавы железа с примесями хрома, магния, никеля. Обширный список таких сплавов опубликован в Chem. Met. Eng. за 1932 г. (IX), а также приведен инж. Хвостовским (26).

Выше была указана слабая степень диссоциации сероводорода, который, как кислота, занимает место промежуточное между борной и угольной.

Являясь такой слабой кислотой, которую вытесняет даже угольная кислота, сероводород должен крайне слабо действовать на металл, тем более, что он легко окисляется, выделяя серу. Последняя в момент выделения обладает большой активностью в отношении металлов, вступая с ними в соединение, которое, однако, образуя поверхностную пленку, должно являться защитой их от дальнейшего разложения. Поскольку в баллоне условия для окисления сероводорода сведены до минимума, лишенного практического значения, казалось сомнительным, что сероводород может давать значительные разрушения баллонов, на которые указывает Бурцет. Для проверки этого нами была проведена серия исследований.

Французские исследователи Fournier et Fritsch-Long<sup>1</sup>, опираясь на обширные и чрезвычайно обстоятельные опыты, опровергают возможность разрушительного действия сжиженного сероводорода на металлы баллонов. Для

<sup>1</sup> Излагается по рукописному реферату, предоставленному С. А. Вигдоровым.

подтверждения этого упомянутые авторы помещали тщательно очищенные и точно взвешенные образцы железа, меди и алюминия в трубы с сухим сероводородом сроком на 9 дней. В течение этого времени трубы с испытуемым металлом подвергались воздействию различных температур до 60°. Взвешиванием установлено, что образцы испытанных металлов отличались от первоначального веса всего на 0,1 мг.

Для увеличения поверхности соприкосновения металла с сероводородом и повышения точности исследований во второй серии опытов образцы тех же металлов были вытянуты в тончайшие нити, соединенные в три пучка, весом от 11 до 28 г. Выдержка пучков в сероводороде при различных температурах в течение 15 дней показала изменение веса металлических нитей в тех же пределах, что и в предшествующем опыте. Во всех опытах авторы не обнаружили признаков коррозии, лишь поверхность металла приобрела матовый оттенок.

Чрезвычайно остроумным по постановке был опыт загрузки сероводородом термометра, показывающего температуру по упругости насыщенных паров. Хотя манометрическая трубка была частично наполнена сероводородом, положение иглы этого прибора, тщательно отрегулированного на температуре 25°, сохранилось в течение 10 лет без изменений, что показывает отсутствие даже малейших изменений эластичности манометрической трубки, несмотря на то, что плотность ее весьма незначительна. Наконец, авторы сохранили сжиженный сероводород в маленьких приемниках в течение 11 лет, по истечении которых они не обнаружили признаков разрушения металла в местах соприкосновения с жидкостью.

Придавая большое значение выяснению степени воздействия сероводорода на металлы, мы с своей стороны также организовали несколько проверочных опытов. В изучении этого вопроса принимали участие С. А. Дуров, С. А. Вигдоров и А. А. Орлов.

Прежде всего были вскрыты 3 баллона, в которых сжиженный сероводород сохранялся в течение 7—9 месяцев. В опорожненных испарением сероводорода баллонах было обнаружено до 20 куб. см воды на литр сжиженного газа. Д. И. Менделеев отмечает, что безводный сероводород при обычных температурах не может воздействовать на металлы, следовательно, в наших баллонах имелось достаточное количество воды, чтобы могла происходить реакция между железом и сероводородом. Последний, растворяясь в воде, должен выделять ионы водорода  $H^+$  и гидросульфидного аниона  $HS^-$ . Водородные ионы разряжаются на поверхности металлического железа, теряют положительный заряд, передавая его образующимся ионам железа  $Fe^+$ , а сами выделяются в виде газообразного водорода. Ионы железа и гидросульфид-иона соединяются и, выделяя сероводород, быстро переходят в нерастворимый сульфид железа. Опыт показывает, что при большом количестве воды и пополнении сероводорода железо может быть переведено в коллоидный осадок сернистого железа.

Исходя из изложенных соображений, С. А. Дуров провел следующий опыт. Помещая железные стружки в прокипяченую дестилированную воду, через которую пропускался сероводород в течение ряда дней, он собрал над водой большое количество газообразного водорода. Последний мог выделяться только в процессе указанной выше реакции, так как сероводород добывался воздействием кислоты на сернистый натрий, а не сернистое железо, которое нередко содержит металлическое железо, могущее при воздействии кислотами дать примесь водорода к сероводороду. Таким образом, в водном растворе, вследствие электролитического распада сероводорода на ионы водорода и гидросульфидные, коррозия металлов возможна, чего нельзя ожидать в чистом сжиженном газе.

Как показало освидетельствование вскрытых баллонов, внутренняя их поверхность оказалась покрытой рыжеватым чешуйчатым слоем окислов железа, местами имевших черную окраску вследствие образования сернистого железа. Это покернение имело поверхностный характер, не проникая вглубь металла. Металлографические исследования продольных и поперечных шлифов не обнаружили разъеданий или трещин в стенках баллонов, а на микрофотографиях не установлено и межкристаллической коррозии даже на образцах, протравленных спиртовым раствором азотной кислоты. Таким образом, даже на почерневших местах баллона, где образованию сернистого железа содействовала имевшаяся вода, процесс разъедания металла не проникал вглубь.

Надо полагать, что Бурцев построил свои выводы, работая с неочищенным сероводородом. Зато этот автор в значительной мере прав, утверждая о разрушительном действии сероводорода на вентили. Хотя вентили, изготавляемые обычно из медных сплавов, имеют все условия для разрушительного действия сероводорода, так как не изолированы от воздуха и влаги, однако, судя по нашим наблюдениям, разъедание рабочих частей вентиля сероводородом имеет практически незначительные размеры. Все испытанные типы вентилей, у которых отверстие баллона закрывалось металлическим конусом, прижимаемым на металлическое седло, работают вполне исправно в течение уже достаточно длительного времени. Между тем вентили, снабженные фибровой пробочкой, хотя совершенно не пропускали газа, однако, после продолжительного воздействия недостаточно сухим сероводородом, фибра не плотно закрывает канал, иногда даже запрессовываясь в последнем. В баллонах, закрытых вентилями с фибровой пробкой, сероводород сохраняется любое время, однако, после двух-трех заполнений и опорожнений пробка уже не в состоянии надежно зажать отверстие, сероводород заметно выделяется из баллона, почему фибровую пробку приходится заменять.

Исследованием фибры обнаружено, что она теряет свою эластичность, иногда разбухает и легко крошится при извлечении. Очевидно, здесь имеет место растворение органических составных частей фибры, сопровождающее разбуханием, во влажном сероводороде.

Так как металлические пробки (конуса) на других типах вентилей работают исправно, мы постепенно заменяем фибровую пробку пластинкой из красной меди или алюминия, получая вполне надежную работу вентилей.

## 14. Опыт сжижения сероводорода

Хотя возможность сжижения сероводорода установлена почти 100 лет тому назад и наиболее важные физические константы этого газа достаточно хорошо изучены, однако, накопленного опыта и технологических данных для такого производства в промышленном масштабе не имеется. Несмотря на то, что, как известно, в империалистическую войну этот газ находил себе боевое применение, в литературе сведений о методах его производства и конструктивных деталях необходимого для этих целей оборудования найти не удалось. Поскольку в лабораторных условиях получение сероводорода в сжиженном состоянии в сколько-нибудь значительных количествах невозможно, нам пришлось самим озабочиться заготовкой этого газа для токсикологических опытов в полузаvodском масштабе. Это потребовало подойти вплотную к разработке недостающих технологических элементов для этого производства и к конструированию нужной аппаратуры. Организации полузаvodской постановки предшествовала небольшая лабораторно-исследовательская работа по выявлению недостающих показателей, необходимых для конструирования аппаратуры (изучение скоростей отдельных процессов, температурных их условий, растворимости исход-

ного сырья, сопротивляемости изоляционных материалов, процессов осушки и очистки газа от посторонних примесей и т. п.).

Первоначальная лабораторная и полу заводская установка, носившая опытный характер, была сконструирована и осуществлена руководителем секции механизации Аз.-Черн. СТАЗРА Н. А. Иониным, которому удалось с успехом приготовить 100 кг сжиженного сероводорода и использовать проведенный опыт для накопления дополнительных технологических элементов, положенных им в основу проектирования установки более мощного заводского масштаба. Таковая построена осенью 1934 г. и в течение 2 недель работы выдала для целей широкого производственного испытания свыше тонны сероводорода.

В настоящее время в более усовершенствованном виде эта установка передана институтом в ведение Аз.-Чернхимтреста, который в процессе производственной работы накапляет детальнейший опыт освоения нового дела, совершенствует оборудование, обслуживая в то же время оперативные потребности в газе хозяйственных организаций.

Не располагая промышленными отходами сероводорода, наш опытный завод добывает этот газ для целей сжижения специально разложением сернистого натра серной кислотой. Поэтому значительная часть оборудования опытного завода предназначена для добычи газообразного сероводорода (реакторный цех). Реакции разложения предшествует растворение сернистого натра в отдельных баках, из них раствор перекачивается в металлические освинцованные реакторы, в которые одновременно подается струя разбавленной серной кислоты, реагирующей с раствором сернистого натра.

Во избежание проникновения в реактор воздуха, как нежелательной для процессов сжижения сероводорода примеси, в реакторных баках поддерживается постоянное давление на 0,1 выше атмосферного по манометру. Для предупреждения более высоких давлений некоторые реакторы были снабжены предохранительным гидравлическим затвором. До поступления в сборник — газгольдер — сероводород подвергается промывке в сосудах с известковым раствором для освобождения от углекислоты, выделяющейся при наличии в сернистом натре углекислых солей.

Вследствие того, что при остановке работы реакторов и их очистке от накапливающихся осадков в систему попадает воздух, первый объем газовой смеси с воздухом направляется не в газгольдер, а в поглотительную колонку, в которой сероводород, соединяясь с раствором едкого натрия, нейтрализуется, а очищенный воздух выпускается в трубу, выведенную до крыши здания.

Отходящий из реакторов раствор, вследствие недостаточного отстаивания и короткого времени для полной реакции, насыщен растворенным сероводородом, почему при разгрузке реакторов жидкость выпускается на 20—30 минут в отстойник, где газ вытесняется по возможности при повышенной до 70—80° температуре. В виду того, что вместе с газом уносится значительное количество механически увлекаемой влаги, которая скапливается в нижних частях газопровода, спроектировано устройство водоотделителя со спускным краном перед газгольдером, а также резервуар после газгольдера для осаждения воды на случай засасывания ее из газгольдера в трубопровод во время работы компрессора.

Газгольдер подвешен на блоках и погружен в 21% раствор соли с добавкой углекислой соды в целях предупреждения замерзания и значительных растворений в водяной изоляции сероводорода. В этих же целях, а также для максимальной защиты стенок колокола от разрушающего действия сероводородной воды и воздуха, поверх жидкости дан слой масла толщиной в 10 см.

Вследствие того, что обычные механические методы, применяемые для просушки газа (хлористый кальций, серная кислота, обезвоженные сернокислые соли и т. п.) оказались непригодными, — освобождение от части влаги осущест-

вляется испарением сжиженного сероводорода (для фракционной разгонки смеси), с последующим повторным его сжижением.

Для выполнения работы по сжатию газа были испытаны компрессоры с кожаными манжетами и с стальными кольцами. От первых пришлось отказаться вследствие того, что в кожу, разогревающуюся в атмосфере влажного сероводорода, запрессовывается налет сернистого железа; вследствие этого манжеты теряют упругость, для восстановления которой приходилось периодически извлекать клапана на разминку. Достаточно подходящим оказался компрессор аммиачного типа (Сумского завода выпуска 1929 г.) с пластинчатыми клапанами, несмотря на то, что он предназначен для сжатия более легко сжижаемого газа, чем сероводород, тем более, что при недостаточной его чистоте сжижение достигается давлением около 24 атмосфер. Одноступенчатое сжатие, сопровождаемое сильным разогревом газа и значительным повышением давления в системе, требует искусственного охлаждения конденсатора и сборников сжиженного газа при помощи смеси льда с солью до температуры — 10° С. Это охлаждение диктовалось также наличием в системе постепенно накапливающегося воздуха, повышающего парциальное давление. Для удаления скопляющегося воздуха газовая смесь направляется в отстойник, из которого воздух с примесью сероводорода направляется в поглотительную колонку, в которой сероводород поглощается едким натром, а воздух выпускается наружу. Имеющийся опыт, хотя и показал возможность применения компрессоров аммиачного типа, однако, для оборудования более мощных установок, расчитанных на продолжительную систематическую работу, предпочтительнее более приспособленные машины; некоторые детали компрессора целесообразнее изготавливать из материалов, более приспособленных для работы с сероводородом. В частности, желательно изготовление клапанов и пружин к ним из хромоникелевой стали, изготовление фланцев из серого чугуна и т. п.

Основные задачи при налаживании в дальнейшем производства сжиженного сероводорода на основе отходов промышленности будут заключаться, главным образом, в предварительной осушке и очистке газообразного сероводорода от остальных газовых примесей, вредно отражающихся на производительности компрессора, повышающих износ его частей и вызывающих непроизводительные затраты на лед для охлаждения.

Сжатый газ направляется в охлаждаемый конденсатор, проходя по пути через маслоотделители. Приемниками для сжиженного сероводорода служат специально оборудованные для этой цели баллоны углекислотного типа, из которых продукция переливается в постоянные баллоны большой емкости.

Разливка сжиженного сероводорода в маленькую тару выполняется за пределами завода при помощи гибкой трубки, снабженной на концах переходными соединительными гайками к штуцерам. Трубка оборудована трехходовым краном. Предварительно из малого баллона вытесняется воздух двукратной подачей газа, после чего большому баллону придается опрокинутое положение, чтобы из него газ выходил по трубам в жидким виде. Степень заполнения баллонов (на 75—80%) контролируется по весу.

Для баллонов по ОСТ установлено испытание не менее, чем на 60 атмосфер.

## 15. Минусы сероводородного метода

По основным инсектофунгисидным показателям сероводород и сернистые шлаки обладают целым рядом достоинств, в числе которых наиболее важным является некоторая универсальная ядовитость этого газа, открывающая ему применение в борьбе с вредными грызунами, клещами, насекомыми, грибками и бактериями. Как проправитель, сероводород, по сравнению с другими веществами, обладает

преимуществом высокой эффективности, позволяющей вследствие глубокого проникновения газа в зерно в значительной мере воздействовать даже на диффузную, скрытую зараженность без ущерба для сохранности семенных достоинств.

К положительным свойствам сероводорода и шлаков, как фумиганта для борьбы с амбарными вредителями и грызунами, помимо высокой эффективности, следует отнести также гибкость оперативной техники, вытекающую из разнообразия физических свойств сжиженного газа и сероводорода, выделяющегося в процессе разложения порошкообразных шлаков. В результате, без особо сложных приспособлений, имеется возможность обрабатывать зерновые массивы независимо от их размеров и характера укладки (бунты под брезентами, элеваторные силосы).

Возможность успешного применения сероводорода не только в теплые месяцы весенне-летнего периода, но даже зимой, с получением полного эффекта в отношении зерновых клещей и, в значительной мере, грибков и бактерий, является специфической особенностью сероводорода, как фумиганта.

Выявленные возможности применения этих веществ в борьбе с вредителями на растениях в грунте, применимость их в санитарно-дезинфекционной практике, а также намечающиеся перспективы использования сероводорода в новых с.-х. мероприятиях (прерывание покоя семенного материала, оздоровление семян при послеуборочном дозревании семян, с.-х. карантин и т. п.), — все это обосновывает необходимость максимальных усилий к развернутому и всестороннему изучению сероводорода и разработке технических приемов его применения в разнообразных отраслях дела защиты растений и сельского хозяйства в целом. Растущая дефицитность ряда давно применяемых химикатов при широких сырьевых и промышленных возможностях для налаживания массовой заготовки сероводорода и сернистых шлаков, которые, несомненно, найдут себе применение не только в сельском хозяйстве и здравоохранении, но также в различных областях промышленной техники (как полуфабрикат, растворитель и т. д.) еще более повышает интерес к сероводороду и сернистым шлакам.

Однако, наряду с достоинствами, у сероводорода имеются и существенные минусы по сравнению с рядом других, укоренившихся в практике химиков. К числу этих минусов следует отнести необходимость хранения сероводорода в баллонах под давлением, его высокую ядовитость и огнеопасность.

Исходя из того, что каждым килограммом газа имеется возможность обработать от 4 до 6 тонн зерна, получаем однократную производительность баллона, равную приблизительно 150 тоннам зерна, которая при 4—6-кратном обороте баллона сможет дать от 600 до 1000 тонн зерна в год на каждый баллон. Таким образом, на каждый миллион тонн зерна для транспортировки сжиженного сероводорода потребуется до 1000 50-литровых баллонов углекислотного, кислородного или хлорного типа. Это количество может сократиться только при организации более быстрого возврата баллонов на заводы, сжижающие отходы сероводорода, и при близком их соседстве с районами потребления газа. Конечно, более удаленные районы, а кроме того, обработка зерна, хранимого в бунтах, в складах невысокой насыпью, а также семенных фондов могут быть обеспечены сернистыми шлаками, для транспортировки которых нужны железные барабаны или жестяные бидоны. Наконец, под сероводород вполне пригодны забракованные вследствие изменения ОСТ баллоны кислородного типа (испытанные на 110 атмосфер).

Серьезным минусом сероводорода является его высокая ядовитость для человека. В этом отношении сероводород превосходит не только сероуглерод, но также хлор и фосген, уступая немного по токсичности только хлорпикрину и цианистому водороду.

Естественным сигнализатором является исключительная чувствительность к отталкивающему запаху сероводорода нашего обонятия, ощущающего такие

концентрации, которые лежат далеко за пределами сколько-нибудь опасных для здоровья (1:1 000 000). Достаточно решительным и серьезным предупреждением нарастающей угрозы служат также последовательно нарастающие признаки отравления: сначала сильное раздражение слизистых оболочек глаз, носа, горлани, с обильным слезотечением, отделением слизи и сильным кашлем, наступающие при концентрации сероводорода 0,1—0,5% (0,15—0,75 мг/л). Эти явления, обстоятельно прослеженные Архангельским (4) и Суровым (24) на обслуживающем персонале мацестинских ванн, имеют острый характер, однако, быстро проходят без дальнейших последствий. Длительное пребывание в атмосфере слабых концентраций сероводорода сопровождается следующим этапом отравления — головными болями, тошнотой и головокружением. Это обстоятельство чрезвычайно важно еще потому, что при длительном пребывании в отравленной атмосфере обоняние постепенно притупляется и, следовательно, предупреждающая его роль к этим явлениям слабого отравления ослабевает. Таким образом, опасность серьезного отравления слабыми концентрациями газа сравнительно невелика.

Наиболее серьезную опасность представляет внезапное вдыхание очень концентрированного сероводорода (что, впрочем, относится и к другим газам), сопровождаемое мгновенной потерей сознания и быстрым наступлением смерти. Однако, в виду того, что здесь, по мнению Штаркенштейна, Роста и Поля (33), повидимому, играют роль явления рефлекторного раздражения со стороны слизистых оболочек, напоминающие шок, после столь внезапных тяжелых приступов может наступить быстрое облегчение, показывающее, что всасыванию до наступления обморока успело подвергнуться небольшое количество газа, тем более, что сероводород легко окисляется в организме, либо выделяется из него легкими в неизмененном виде. На основании этого среди рабочих, в особенности нефтяных промыслов Америки, по указанию Гамильтона, укоренилось мнение, что отравленные сероводородом якобы или умирают, или быстро поправляются. Ряд авторов (Правдин и другие) рекомендуют при тяжелых отравлениях как можно раньше прибегать к приемам искусственного дыхания, дающим положительные результаты даже в том случае, если прекратилась деятельность сердца, притом нередко без каких-либо осложнений. Во всяком случае, высокие концентрации сероводорода представляют серьезную опасность при несоблюдении элементарных правил осторожности (игнорирование противогаза).

По счастью, сероводород, принадлежа к категории вообще нестойких газов (вследствие малой его плотности и химической активности), легко нейтрализуется многими доступными веществами (хлорная известь, озонированный воздух, щелочки и т. п.), а также обладает чрезвычайно высокой сорбционной активностью.

Проведенные в лаборатории Аз.-Черн. СТАЗРА испытания основных марок противогазов, применяемых в промышленности и Осоавиакимовской практике, показали, что даже при непрерывном 20-минутном протягивании через противогаз 100%-го газообразного сероводорода из баллона, у выходного отверстия не замечено потемнения фильтровальной бумаги, смоченной уксуснокислым свинцом. Энергичное поглощение сероводорода противогазом сопровождалось даже сильным самонагревом фильтрующей коробки. Таким образом, обычные противогазы и промышленные респираторы, предназначенные для кислых газов, являются абсолютно надежной защитой для работающих с сероводородом.

Как показала практика двухлетних работ, опасность может иметь место преимущественно во время выпуска газа из баллона при неисправности соединений в трубопроводе (от баллона к шлангу). Поэтому в момент выпуска газа необходимо безоговорочное пользование противогазом. При проветривании же зерновых масс не наблюдается стремительных выделений больших масс серо-

водорода в окружающую атмосферу, однако необходимо одеть противогаз и в момент снятия брезента с бунта, открывания силосных люков, дверей, склада и т. п.

В промышленной практике по сообщению Л. А. Клементьева, пользуются чрезмерной чувствительностью к сероводороду мелких птиц, которых применяют в качестве биологического индикатора, сигнализирующего опасные концентрации. В нашей практике были случаи гибели воробьев на дереве, под которым выполнялись работы, сопровождаемые выделением слабых концентраций сероводорода.

В отношении огнеопасности сероводород значительно уступает сероуглероду. В известном руководстве Шварца (31) сероводород занимает место в числе наименее опасных горючих газов, чем сероуглерод, которому отводится одно из первых мест.

Нижняя температура вспышки сероводорода с воздухом лежит в пределах 346—376° (Диксон, Ковард, 36) сероуглерода—140°, а по некоторым авторам—даже 90—120° (Роре, 31).

По наблюдениям Центрального Института НКЗ по изучению профзаболеваний (Залогин, Хализова, 7), концентрации ниже 5 и выше 35% не воспламеняются раскаленной платиновой спиралью. По указанию Хмельницкой и Бонбеч (28), новейшими данными установлено, что вспышке смесей сероводорода с воздухом в 13—14% концентрации предшествует свечение нагретой смеси, наступающее на 40° ниже порога воспламенения. Продолжительность свечения тем короче, чем выше температура, а свечение тем интенсивнее, чем выше концентрация сероводорода.

Большой интерес, применительно к некоторым особым условиям практики употребления сероводорода, представляет работа, проведенная НИИУФом (К. Беззуб и П. В. Попов, сдана в печать), установившая возможность обезопасить смесь сероводорода с воздухом прибавлением углекислого газа в известных соотношениях с концентрацией сероводорода.

Несмотря на все изложенное, важнейшие минусы сероводорода,— его высокая ядовитость и огнеопасность,— должны быть в центре внимания исследовательской и технической мысли, которая путем ослабления их значения должна проложить путь к чрезвычайно важным свойствам сероводорода, как сельскохозяйственного химиката, с его достоинствами и даже некоторыми преимуществами перед рядом других применяемых в практике веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрономов Е. А.— Температурные изменения в зерне, хранящемся в силосах элеваторов. ВНИИЗ № 1. 1931.
2. Акимов Г. В.— Металлы и сплавы в химич. аппаратостроении. ГИЗ, 1929.
3. Архангельский Н. Н.— Материалы к изучению инсектицидных свойств газообразных отравл. веществ. Ростов-Дон. Изв. С.-К. Крайстазра № 5. 1929.
4. Архангельский.— Русск. офтальмологический журнал, т. 6. Сов. медицина на Сев. Кавказе 42, 1928.
5. Вигдоров и Деркачев.— Источники сероводорода в промышленности (рукопись).
6. Вирт В.— Действие газовых смесей (окислы азота и окись углерода) Харьков. 1931.
7. Залогин Н. Г., Хализова О. Д.— Тр. Института НКЗдрава по изучению профзаболеваний.
8. Знаменский Ю.— Суслик—это шкурка, жир и мясокостная мука. НЗУ № 5—6, 1934, Москва.
9. Икрянников.— Гигиена безопасности и патологии труда № 2, 1931.
10. Костычев С. П.— Физиология растений. Изд. 2, Сельхозгиз.
11. Кравков Н. П.— Основы фармакологии, часть 2, Медиздат, Л-град—Москва. 1931.
12. Кульгачева Р. А.— К вопросу о влиянии сероуглерода и хлорпикрина на семена масличных растений. Изв. по оп. делу С. Кавк. № 3, Ростов-Дон. 1930.

13. Лазарев Н. В. и Астраханцев П. И. — Химич. вредные вещества в промышленности, ч. 2, Л-гр. 1935.  
 14. Либерман Г. Б. — Химия и технология отравл. веществ, Л-гр. 1932.  
 15. Линдеман В. — Токсикология химических боевых веществ. Москва, 1928.  
 16. Мартин Г. — Научные основы дела защиты растений. Л-гр. 1931.  
 17. Отчет А. Черн. ИЗРА за 1934 г. Данные о работах по сероводороду Е. С. Квашиной, А. А. Капшук, К. Т. Крыловой, Н. А. Ионина.  
 18. Попов П. и Беззуб К. — Влияние хлорпикрина на всхожесть семян. НЗУ № 1, 1934.  
 19. Правдин Н. С. — Руководство промышленной токсикологии, вып. I, 1934.  
 20. Прокошев С. М. — Глютатион и его физиологическое значение. Социалист. Растениеводство № 11. Л-гр.  
 21. Садиков В. С. — Курс биологической химии. Л-гр. 1935.  
 22. Святальский В. Г. — Темпы потепления пшеницы и ржи при переходе на весенне-летнее хранение и изменение влажности в сilosах элеваторов. ВНИИЗ, вып. II, Москва 1933.  
 23. Семикоз Ф. Ф., Степанов В. Ф., Шмидт Б. П. — Вестник микробиологии и эпидемиологии VI, 1, 1927.  
 24. Суров Г. И. — О раздражающем действии сероводорода мацестинских вод на глаза рабочих. Тр. Гос. центр. инст. курортов, т. I, 1928.  
 25. Траут И. И. — Итоги работ по изыскан. методов одноврем. уничтож. сусликов и их эктопаразитов. Тр. НИЛОВ, вып. 6, Саратов, 1929.  
 26. Хвостовский Л. Г. — Химич. машиностроение в США, Ам. Техника и Промышленность № 5, Нью-Йорк, 1933.  
 27. Холопин Г. В. — Военно-сан. основы противогазового дела. Л-гр. 1930.  
 28. Хмельницкая И. Л., Бонбеч Г. Э. — Сернистые красители. ОНТИ, 1934.  
 29. Хольден. — Энзимы. Госхимтехиздат, 1934.  
 30. Шатенштейн Л. И. — Сжиженные газы как растворители, ч. I, ОНТИ. Л-гр. 1934.  
 31. Шварц. — Пожары и взрывы от химических причин. Изд. НКВедела.  
 32. Шейнгоффер. — Сообщение о методе Шейнгоффера „Пробуждение шлаков“ Известия 20/IX 1934.  
 33. Штаркенштейн Э., Рост Э., Поль И. — Токсикология 2. Медиздат, Москва, 1933.  
 34. Andryevskii P. — The influence of putrefactive gases on B. anthracis. Journ. of Bacter., v. XVI, № 3  
 35. Bourcet P. — Chem. Zeitg. 36, 1912.  
 36. Dixon H. B., Coward, H. F. — Chem. Soc. 95, 1909.  
 37. Eyre I. V. & Saimol E. S. — Journ. Agric. Sci., 7, 1916.  
 38. Fischer R. — Biochem. Zeitschrift 141, 1923.  
 39. Foremann, F. W. — Journ. Agric. Scie 3, 1910.  
 40. Fournier J. B. et Fritsch-Long. — Comptes rendus hebdomatoires des Séances de l' Académie des Sciences, Paris, v. 184.  
 42. Guthrie and F. Wilcoxon. — Contributions Boyce Thomps. Inst. v. 4; 99—106 1932.  
 43. Hoppe Seiler — Zeitschr. f. Augenheilkunde 48, 1919.  
 44. Hofer R. — Arch. für experim. Pathol. und Pharmakol. 1925.  
 45. Keeser F. — Eisengehalt und Widerstandsfähigkeit des Organismus gegen HCN und H<sub>2</sub>S — Vergiftung, N. S. Arch., Bd. 156, 1930.  
 47. Lehmann. — Experimentelle Studien über Schwefelwassersstoff. Arch. f. Hyg., 14, 135, 1892.  
 48. Marsh R. W. — Journal pomol. and Horticult. Sci, 7, 237—250, 1929.  
 49. Miller L. P. — Contributions Boyce Thomps. Inst. v. 5:29—81, 1933.  
 50. Neifert J. E. and Garrison. — Experim. on the toxic action on certain gases on insects, seeds and fungi. US Dept. Agr. Bull 893, Wash. 1920.  
 51. Neifert J. E., Cook F. C., Roark W. N., Back E. A. Cotton R.T. — Fumigation against grain Weevils. with various volatile organic compounds US Dpt. Agr. Bull. 1313 Wash. 1925.  
 52. Pohl. — Ueber die Wirkungsweise des Schwefelwasserstoff und der Schwefelalcalien. Arch. f. exper. Pathol., 22, 1, 1886.  
 53. Pollacci. — Gaz. Chim. Italiana 5, 1875.  
 54. Robertson. — The disinfection of Anthrax infected dried hides in the dry condition by means of H<sub>2</sub>S. Journ. of Hygiene v. 32, № 3, 1932.  
 55. Rodenacker G. — Zum Mechanismus der Schwefelwasserstoffvergiftung, Zbl. t. Gwh. № 5, 1927.  
 56. Rodenacker G. — Zentralbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallverhütung, 14, 176, 1927.  
 57. Sempio C. — Meccanismo di azione della Zolfo nella lotta contro le Erisipaceae. Ann. tecn. Agraria 5, 1932.

58. Sluiter E.—Biochemical Journal 24 (2): 549—563, 1930.  
 59. Wardle R. A.—The problems of Appl. Ent. New York, 1929.  
 60. Wilcoxon F. and S. McCallan—Contribut. Boyce Thomps. Inst. v. 2, 389—  
 415, 1930  
 Wilcoxon F. and S. McCallan—ibid. v. 3:13—38, 1931  
 Wilcoxon F. and S. McCallan—ibid. v. 3:509—527, 1931  
 61. Wille J.—Chlorpikrin in der Schädlingsbekämpfung. Zeitschr. f. Angew. Entomol., Berlin, 1921  
 62. Zangger H.—Hydrogène sulfuré, Hyg. du Tr., № 76.

## SUMMARY

The author states the causes having excited the interest for  $H_2S$ , that is the effectiveness of this fumigant as regards some pests and diseases.

Literature data on the physical properties and toxicity of  $H_2S$  as well as some results of two year's work under field conditions at the Azovo-Chernomorskaya Station for Plant Protection are given. Tests of  $H_2S$  as a zoocide in ground-squirrel control have shown that a gas expenditure from 3, 5 to 4 gr per burrow under pressure is enough to obtain 83% of mortality, outlets not having been dug in. Using slags with 20—40% of aluminium sulphide at the dosages of 7 gr per burrow on an average gave 92% of dead ground-squirrels, 98—100% being reached in single cases. Slag with particles of 2—4 mm. in diameter is preferred. The author describes the manner in which  $H_2S$  acts inside the burrows of the ground-squirrels and mentions the possibilities of utilizing part of the dead animals.

$H_2S$  as an insecticide was tested against different objects: ectoparasite of the ground-squirrels, cloth lice, stored-grain pests, Californian scale, suckers, plant lice and some others. In all cases good results were obtained. The author cites the literature data and states the results of experiments conducted at the Station.  $H_2S$  is undoubtedly a prospective fungicide for the control of different species of smut, Fusarium, Helminthosporium, Alternaria and mould-fungi.

Tests on the effect of  $H_2S$  upon bacteria particularly wheat bactricosis, cotton hommosis, bacterial decay of vegetables are fully described. The experiments have given some encouraging results too, so that  $H_2S$  is taken in view for being applied as a bactericide.

Moreover a description of some experiments on  $H_2S$  as an acaricide is given, as well as a full account of the methods used in experiments carried out under industrial conditions. A technical standard for both  $H_2S$  and sulphurous slag applications has been established on the ground of experiments of treating the grain against the flour mites. At the same time low temperatures evidently were no impediment to  $H_2S$  fumigation.

Studies of the fumigated grain fit for forage showed that some pathological changes took place in animals constantly fed with such fumigated food. Alternating of fumigated and normal food effected no evident change.

Investigations in this direction are being continued. Studies on the baking qualities of the fumigated grain have shown that  $H_2S$  is fully

supplanted during the process of the flour soaking with hot water and the further heating of the dough.

Development of the yeast is noticeably detained and bread baked of the unaird flour is more coarsely porous with but small expanding. Experiments with the grain of different exposures to fumigation showed that during the first 30 days H<sub>2</sub>S remained in the flour but from the first decade bread-made of it got a positive estimation and did not differ from the check. A month later no traces of H<sub>2</sub>S were present in the dough and could not be detected either by the organoleptical or the chemical methods.

The analysis of a large stuff of H<sub>2</sub>S affected seeds has shown that most crops and standard varieties are resistant to the H<sub>2</sub>S and may stand 2—3 days fumigation of fungicidal concentrations. Some crops and varieties increase the germination and the germinative capacity while others decrease them. The data, however should be verified by field tests and evaluation of the yield, which is planned for further work.

Tests of the influence of H<sub>2</sub>S upon the plant vegetation are in their initial stage. Certain experiments have shown that it is quite possible to use H<sub>2</sub>S in such cases without any obvious injury to the plant. A prolonged treatment with high concentrations however seriously damages the foliage.

Tests on the application of H<sub>2</sub>S in storehouses and the disinfection of scale infested fruit are in their preliminary stage. There is probably a chance for selecting some combinations of dosages and exposures in order to get an effective disinsection without any harm to the taste and storage qualities of the material.

The author gives a detailed description of the sources and ways of producing H<sub>2</sub>S and thinks it expedient to utilize for this purpose the wastes of industry by pressing the gas contained in them into a liquid.

Moreover, sulphurous slags are much prospective being products of the meeting of pyrites with lauxites. They might be used for immediate insect control, since H<sub>2</sub>S emerges if sulphurous aluminium is moistened. When examining corrosion by H<sub>2</sub>S it was detected taking place and a layer of sulphurous metal was observed to form under the moist conditions, that prevent corrosion to penetrate deep into the metal. Parts made of fibre are observed to be destroyed, therefore it should not be used in drums for H<sub>2</sub>S. An apparatus for making H<sub>2</sub>S liquid, constructed by the Asovo-Chernomorsky Station and technological processes of liquid gas production are described.

In conclusion the drawbacks of H<sub>2</sub>S utilization for plant protection are discussed. One of them is the necessity of storing H<sub>2</sub>S in drums, so that a large fire-proof drum-park for high toxicity should be kept.

## Бактерицидные свойства сероводорода

### Bactericidal properties of hydrogen sulphide

В системе мероприятий против бактериозов решающим звеном является обеззараживание семенного материала. Применение семян, надежно дезинфицированных, первое и основное условие предохранения посевов от развития бактериальных болезней. Однако, на сегодняшний день мы не располагаем средствами, обеспечивающими высокий эффект обеззараживания в условиях широкого применения.

Недостатки большинства мокрых и пылевидных проправителей заключаются в поверхностном действии, плохом соприкосновении с покровами опущенных семян, резком понижении активности в присутствии белковых и восковых выделений, большой зависимости от температурных условий. Естественно, что внимание было обращено в сторону газообразных ядов, лишенных отмеченных дефектов.

В поисках более удовлетворительных средств нами было предпринято исследование бактерицидных свойств сероводорода, ранее аппробированного со стороны зооцидного и инсектицидного действия.

Литературных материалов по вопросу о бактерицидности сероводорода немного, но они производят убедительное впечатление.

Я не буду останавливаться на перечислении авторов, отмечавших отрицательное отношение различных микроорганизмов к сероводороду. Существенный интерес для нас представляют две работы иностранных исследователей, опубликованные в последние годы. В 1928 г. в *Journal of Bacteriology* была напечатана статья пражского профессора Андриевского, который проводил изучение причин гибели *Vaccinia anthracis* в гниющих трупах. Анализ влияния различных газов, развивающихся при гниении мяса, на сибириязвенную палочку и ее споры привел автора к убеждению, что только сероводород может считаться причиной обезвреживания трупов. Все другие газы — углекислота, водород, метан, амиак — не обладают бактерицидным действием.

В опытах Андриевского гибель спор возбудителя сибирки происходила через 16—24 часа пребывания их в атмосфере сероводорода. Труп сибириязвенной морской свинки, облитый растворами сернистого натрия и разбавленной соляной кислоты и засыпанный слоем земли, т. е. подвергнутый воздействию сероводорода, освобождался от инфекции. Над практическим использованием выводов Андриевского работала Робертсон в Листеровском Институте (Лондон), ранее занимавшаяся вопросами обеззараживания кожсырья от спор сибирской язвы с помощью растворов сернистого натрия.

В работе, опубликованной в 1932 г., она сообщает результаты применения газообразного сероводорода. Как чистый сероводород, так и 50% смесь его с воздухом, полностью дезинфицировали не только искусственно зараженные шелковинки, но и шкурки морских свинок, погибших от сибирской язвы.

Весьма существенно отметить, что газ прекрасно проникал в толщу плотно тюкованных кож. Полная стерилизация материала достигалась при экспозиции от 7 до 16 дней при температуре 20—37°С, при повышении температуры до 60° срок сокращался до 3 суток.

Данные Робертсон, несмогя на большую практическую ценность, нигде еще не утилизированы. Для Советского Союза и других стран, ввозящих кожевенное сырье, проблема дезинфекции его имеет самое насущное значение. Ведь до сих пор нет ни одного метода, который соединял бы в себе высокую резульгативность с отсутствием вредного влияния на технологические свойства кожсырья. Необходимо как можно скорее повторить опыты Робертсон и, в случае совпадения результатов, использовать этот простой способ борьбы с сибиркой на кожепроизводстве.

В 1934 г. научный сотрудник бактериологической лаборатории Аз.-Черн. СТАЗРА А. А. Капшук занималась изучением бактерицидности сероводорода для возбудителей гоммоза хлопчатника — *Bact. malvacearum*, глюм-рот пшеницы — *Bact. atrofaciens* и гнили корнеплодов — *Bac. carotovorus*, материалы и годовой отчет которой и положены в основу настоящего доклада.

Названные бактериозы имеют широкое распространение в пределах Предкавказья и приносят весьма ощутимые убытки сельскому хозяйству. Дезинфекция семян от возбудителей этих бактериозов представляет значительные трудности. В частности, опущенность хлопковых семян препятствует проникновению мокрых проправителей до оболочки, на которой располагаются паразитные бактерии. Нередки случаи глубокого залегания инфекции, бороться с которыми бактерицидами наружного действия бесполезно.

Прежде чем перейти к аппробации различных дозировок сероводорода, пришлось затратить значительное количество времени на стандартизацию методики опытов, потому что общепринятые в дезинфекционном деле методы исследования наилучше разработаны для мокрых препаратов. Испытанием ряда методов нужно было выделить наиболее подходящие для намеченной цели. Я не буду подробно останавливаться на этом, скажу только, что были испробованы самые разнообразные материалы для изготовления тест-объектов — шелковые нити, стеклянные бусы, фильтровальная бумага, вата, батист и, наконец, семена пшеницы и хлопчатника. Бульонные и агаровые культуры бактерий оказались непригодными для применения в качестве объектов газирования из-за трудностей, с которыми связано освобождение от адсорбированного средами сероводорода.

Пришлось перепробовать также те среды, которые обычно применяются для выращивания бактерий, подвергнутых фумигации. Необходимо было определить сроки высушивания тест-объектов и инкубации посевов для обнаружения эффективности газирования.

В результате для практического использования были взяты в качестве тест-объектов фильтровальная бумага и семена хлопчатника и пшеницы. Питательные среды — мясопептонные агар и бульон, синтетическая среда Омелянского с сахарозой. Срок высушивания тест-объектов установлен в 4—6 час., но для семян хлопчатника и 16-часовое выдерживание в термостате не отражается на качестве тестов. И, наконец, в качестве метода проверки результативности газирования был принят параллельный посев: а) тест-объектов непосредственно в жидкую среду обогащения и б) смыва в расплавленный агар. Из среды обогащения через сутки делался контрольный высеив на агаровые пластинки.

Схема исследования заключалась в следующем: из свежих 24-часовых агаровых культур бактерий приготавлялась эмульсия в физиологическом растворе, в которой намачивались тест-объекты. Количество микробов в 1 кб. см эмульсии устанавливалось всегда в 2 миллиарда. Тест-объекты раскладывались

на фильтровальную бумагу в стерильные чашки Петри и высушивались в термостате при 30° С. После этого проверялась жизнеспособность содержащихся в тестах бактерий. Обработка тестов сероводородом в начале проводилась в эксикаторах, а потом в колбах Бунзена, куда в определенном количестве вводился газ из баллонов. После газации материал проветривался 15—20 минут и подвергался бактериологическому анализу.

Первые опыты проводились с сероводородной водой, но от нее сразу пришлось отказаться. Сероводородная вода очень мало угнетала микробов, вызывая обычно лишь замедление их подвижности, не убивая их даже при длительном воздействии.

При обработке сероводородной водой только в течение 1, 5, 10 часов всхожесть семян не понижалась. При выдерживании семян в течение суток всхожесть сильно падала—даже до нуля. Неудовлетворительность действия сероводородной воды и неудобства работы с ней были очевидны.

После этого было приступлено к газированию. Исходная концентрация сероводорода—10% к объему воздуха в эксикаторе—не оказала никакого действия ни в течение суточной экспозиции, ни при удвоенном сроке. Бактерии прекрасно росли и существенной разницы в количестве развивающихся колоний или в культуральных особенностях последних нельзя было подметить. Пришлось концентрации увеличивать.

На протяжении годичной работы было проведено большое количество опытов с различными концентрациями газа и различными экспозициями.

Эффективными для взятых видов бактерий оказались следующие дозировки: для возбудителя гоммоза (*Bact. malvacearum*)—50% концентрация сероводорода при экспозиции 72 часа, для паразита пшеницы (*Bact. atrofauciens*)—20%-ная концентрация газа в течение 72 часов или 30%-ная в течение 48 часов.

Отмечаю важный факт, что эффективность всегда заметнее возрастала при увеличении экспозиции, чем при повышении концентрации. Для нас были определенные границы повышения концентраций сероводорода. Мы считали возможным употреблять лишь те дозировки, которые не давали понижения нормальной всхожести. Для пшеницы в пределах дозировок до 30% сероводорода при экспозиции в 72 часа имеется увеличение всхожести против контроля. Это особенно сказывается на семенах с дефективной всхожестью. Когда концентрации газа превышают 40%, наблюдается понижение процента всхожих семян.

Что касается семян хлопчатника, то 60%-ная концентрация совпадает с порогом нормальной всхожести. Дальше она несколько падает, возрастая иногда при последующем увеличении концентрации газа.

В общем приходится сказать, что сероводород, при употреблении в дозировках, необходимых для обеззараживания семян, действует, как правило, стимулирующим образом. Семена, газированные и заведомо обезвреженные, мы пробовали хранить различные сроки. Правда, у нас не было срока более 20 дней, но на протяжении этого периода времени испытание всхожести семян и количественного содержания на них бактерий не показало ни понижения всхожести, ни оживания бактерий.

Проведенная нами работа и литературные данные позволяют сделать некоторые общие выводы касательно бактерицидных свойств сероводорода. Можно утверждать, что сероводород обладает отчетливо выраженной бактерицидностью не только в отношении бесспоровых, но и спорообразующих микробов.

Механизм действия сероводорода на микробную клетку не совсем ясен. Нет никаких оснований предполагать возможность денатурации белков клетки. Давно известно, что клеточная оболочка не имеет никаких препятствий к про-

движению сероводорода внутрь клетки. Он прекрасно проходит через клеточную перепонку. Тот факт, что бактерии оживают после недолговременного газирования, показывает, что существенного изменения белкового содержимого не происходит.

Гораздо больше оснований видеть причину гибели бактерий в нарушении ферментативной деятельности. Я позволю себе напомнить, что действие сероводорода на ферменты многократно изучалось. Рядом иностранных исследователей было установлено, что некоторые из ферментов—трипсин, пепсин, амилаза, эмульсин—совершенно безразлично относятся к сероводороду, а пепсин даже активизируется им. С другой стороны, пептидаза дрожжей, эрепсин и уреаза угнетаются сероводородом в малых концентрациях. Ничтожной дозы газа достаточно, чтобы парализовать активность каталазы. По мнению Варбуфа сероводород соединяется с катализаторами—солями тяжелых металлов, органически связанных с молекулой фермента—и тем самым делает невозможным процесс дыхания. Действительно дыхание дрожжей приостанавливается при наличии сероводорода в концентрации  $10^{-4}$ .

Эта точка зрения кажется нам пригодной для объяснения механизма бактерицидного и спорицидного действия сероводорода.

Из существенных недостатков сероводорода нельзя не отметить длительность экспозиции, необходимой для полного обеззараживания семенного материала. В практической деятельности далеко не безразлично, сколько времени проправливать семена, несколько часов или несколько суток. Однако, простота техники газирования наряду с другими достоинствами сероводородного метода позволяют считать его выгодным для широкого применения.

В разряд первоочередных задач дальнейшей работы с сероводородом мы относим: а) установление принципов его действия и б) углубление и развертывание лабораторных экспериментов с различными возбудителями бактериозов и с естественно зараженными объектами. Аз.-Черн. СТАЗРА в 1935 г. проводит полевые опыты по определению эффективности обеззараживания семян хлопчатника и пшеницы от бактериозов.

## SUMMARY

Some results on studying the bactericidal properties of  $H_2S$  are stated in this paper. The author gives a full description of the method of investigation and mentions some difficulties in working it out. Test objects were filter paper, wheat grains and cotton seeds, while meat, peptone agar and broth, synthetic medium with saccharose by Omeljansky were used as culture media. After having been treated with gas the stuff was aired during 15–20 minutes and exposed to a bacteriological analysis.

50% concentration of  $H_2S$  was effective to *Bacterium malvacearum* under exposure for 72 hours, whereas to the wheat parasite *Bacterium antrofaciens* 20% concentration under 72-hour exposure or 30% at 48-hour exposure were sufficient dosages, the effectiveness being considerably increased by prolonged exposure rather than by increased concentration. The bactericidal properties of  $H_2S$  influence not only the sporeless bacteria but also the spore-bearing ones. The effect of  $H_2S$  is considered to be the violation of the fermentative nature of the micro-organism cell. The author thinks it his duty to draw attention of the medical institutions to the  $H_2S$ , as a disinfectant.

## Сероводород как фумигант зеленых растений и семян

Hydrogen sulphide in fumigating plants and seeds

Как выясняется на этом совещании, применение  $H_2S$  очень разнообразно и думается, что не исключена возможность применения его и на зеленом растении.

Пригодность или непригодность того или иного фумиганта для дезинсекции зеленых растений определяется реакцией растения на нормы фумиганта, дающие высокую эффективность против вредителя. Другими словами, пригодность фумиганта для дезинсекции зеленых растений определяется его хемотерапевтическим индексом, т. е. отношением минимальных концентраций, убивающих вредителя, к максимальным концентрациям, не повреждающим растение. Отсюда следует, что фумигант может быть пригоден только при хемотерапевтическом индексе, меньшем единицы.

Наши опыты по карантинной дезинсекции зеленых растений сероводородом были проведены в Сухуме осенью 1934 г. бригадой ВИЗРа в составе ст. научн. сотрудников Кияшко и Пайкина.

Необходимость постановки этих опытов вызвана тем, что применяемая в карантинной дезинсекции зеленых растений цианистоводородная кислота часто нас не удовлетворяет, особенно при дезинсекции против такого устойчивого карантинного объекта, как червь *Pseudoccocus gahani* Green, так как высокие дозировки HCN, необходимые для 100%-ной гибели червеца, сильно ожигают растения. Поэтому наши опыты и были проведены на растениях против *Ps. gahani*.

Опыты проводились на горшечных культурах под стеклянными колпаками емкостью в 20 литров. Колпаки устанавливались на специальных столиках, в которых были вырезаны жолоба соответственно окружности колпака. Жолоб заполнялся вязкой массой, состоящей из вазелина с воском. Поставленный в жолоб колпак вдавливался в массу резиновым тяжем. Через отверстия в столике под колокол проводились две трубки: одна для подачи газа и другая с выходящим наружу резиновым шаром для компенсации возрастающего в колоколе давления. Навеска газа бралась следующим образом: предварительно взвешенная резиновая камера наполнялась из баллона сжиженным  $H_2S$ , полученным нами из Аз.-Черн.-СТАЗРА, затем наполненный сероводородом резиновый шар взвешивался вторично и по разности в весе определялась навеска. Из этого шара газ вытеснялся под колокол, где находилось растение. В опыт были взяты следующие декоративные и цитрусовые растения: пальмы, лавр благородный, лавр камфарный, буксус, эвонимус, питоспора, лавровишня, магнolia, олеандр, мелия, асмантур, фейхоа, маслина душистая, лигуструм, гардения, тута, кипарис и криптомерия; из цитрусовых — мандарин, лимон и цитрус трифолиата.

Небольшое количество  $H_2S$ , полученного нами из Ростова, позволило провести только ориентировочные опыты без проверки их в производственных камерах и выяснения условий, при которых растения наименее повреждаются.

Дозировки на 1 куб. м взяты нами следующие: 500, 300, 200, 100, 75, 50 и 20 г с различными экспозициями.

В таблице 1 приводятся данные опытов.

Таблица 1  
Сравнительные данные повреждаемости растений и гибели *Ps. gahani* от  $H_2S$

Дозировка в г на 1 куб. м	Экспозиция в часах	Температура	Повреждаемость растений в % пл. листа на 10-й день	Гибель <i>Ps. gahani</i>
500	1	16,0	75—100	97
300	2	15,5—22,0	50—100	100
200	2	17,4	50—100	80
100	3	17,0—20,0	50—100	99
100	1	15,0	0—50	64
75	24	—	100	100
50	3 ч.—3 ч. 40 м.	17,4	0—100	—
20	3 ч. 40 м.	17,9	0	38

Как видно из таблицы 1, высокая смертность *Ps. gahani* сопровождается в большинстве случаев чрезвычайно сильным повреждением зеленых растений. Процент повреждений колеблется в зависимости от чувствительности растений. Наиболее чувствительными растениями в наших опытах были магнолия, лигуструм, кипарисовый липр и лимон. Дозировка в 20 г не повреждала растения, но и давала очень низкий процент смертности вредителя, совершенно недопустимый в карантинном деле. Хотя эти опыты и носили чисто ориентировочный характер, но все же они с достаточной ясностью показали, что сероводород, повидимому, не найдет себе применения в карантинной дезинсекции зеленых растений против такого устойчивого объекта, как *Ps. gahani*, так как в данном случае его хемотерапевтический индекс выше единицы. Этим сообщением я не хочу сказать, что  $H_2S$  не будет применен на зеленых растениях вообще. На других вредителях, требующих более слабых дозировок  $H_2S$ , он может быть и будет пригоден. В частности, в работе одного из наших сотрудников — Горицкой — на паутинном клещике  $H_2S$  в концентрации 6 г на 1 куб. м при 2-часовой экспозиции давал смертность клещика от 74 до 97%, оставляя листья хлопчатника совершенно зелеными. Во всяком случае необходимо вести дальнейшую работу в этом направлении, в частности по выяснению условий наименьшего повреждения растений.

Переходя к вопросу о фунгисидных свойствах  $H_2S$ , с проверкой действия его на семена. Эта работа была выполнена сотрудникой ВИЗРа тов. Лобик совместно с химиком Мальгиной летом 1934 г. По указанию Архангельского в наших опытах были взяты три концентрации газа: 600, 450 и 300 г на 1 куб. м при экспозиции 72 часа.

Семена для опытов получены из Отдела Сортиспытания ВИРа.

Техника опытов заключалась с следующим. Сероводородом, полученным из апп. Киппа и промытым водой, наполнялась колбочка соответствующего размера. Затем она помещалась в эксикатор, к крышке которого подвешивались заспоренные соответствующими видами головки семена в марлевых мешочках. Фузариум помещался в чистых культурах в чашках Петри, ржавчина — на листьях пшеницы. Встряхиванием эксикатора колбочка разбивалась и сероводород заполнял эксикатор. Фумигированные семена высевались на участке при ВИЗРа на 2-метровых делянках. Проверка всхожести семян и гибели спор проводилась в лаборатории. Из культур взяты были следующие: ячмень, пшеница, овес

пленчатый и голозерный, просо, соя, конопля, лен, кукуруза, хлопок, свекла, брюква, капуста, горох и огурцы. Из фитообъектов—мокрая головня пшеницы (*T. tritici*), твердая и пыльная головня ячменя (*Ust. hordei* и *Ust. nuda*), обе головни овса (*Ust. avenae* и *U. laevis*), пыльная головня проса (*Ust. panici miliacei*, *Fusarium culmorum* и *Puccinia triticina*).

Зараженные семена высевались на участке на второй день после фумигации, а проверка в лабораторных условиях проводилась на 3-й день. Перед высевом в грунт зерно проветривалось 12 часов. Определение всхожести в лабораторных условиях проведено после проветривания семян на открытом воздухе в течение 60 часов.

В таблице 2 показаны данные этих опытов.

Таблица 2

Концентрация газа	Гриб	Действие $H_2S$ на споры головни		Культура	$\%$ всхожести зерна		Сроки посева
		$\%$ прорастания в лаборатории	$\%$ поражения в грунте		В лаборатории	В грунте	
600 г на 1 куб. м	<i>Ustilago hordei</i>	0	0	Ячмень . . .	95,5	103,0	13/VI
600 " " 1 "	<i>Tilletia tritici</i>	0	0	Пшеница . . .	88,1	28,4	13/VI
600 " " 1 " "	<i>Ustilago panici miliacei</i>	0	0	Просто . . . .	95,0	0,3	13/VI
600 " " 1 " "	<i>Ustilago avenae</i>	0	0	Овес пленчат. .	86,0	5,6	13/VI
600 " " 1 " "	" <i>Ustilago levis</i>	0	0	Овес голозерн. .	92,0	50,5	13/VI
450 " " 1 " "	<i>Ustilago avenae</i>	0	3,0	Свекла головни .	—	67,2	25/VI
450 " " 1 " "	" <i>Ustilago levis</i>	0	0	Ячмень . . . .	—	45,0	25/VI
450 " " 1 " "	<i>Ustilago panici miliacei</i>	0	0	Пшеница . . .	—	59,0	25/VI
450 " " 1 " "	<i>Ustilago avenae</i> и <i>Ustilago levis</i>	0	0	Просто . . . .	—	110,0	25/VI
300 " " 1 " "	<i>Ustilago hordei</i>	0	0	Ячмень . . . .	—	96,0	23/VI
300 " " 1 " "	<i>Tilletia tritici</i>	0	0	Пшеница . . .	—	97,0	23/VI
300 " " 1 " "	<i>Ustilago panici miliacei</i>	—	73,2	Просто . . . .	—	82,7	23/VI
300 " " 1 " "	<i>Ustilago avenae</i> и <i>Ustilago levis</i>	0	0	Овес пленчат. .	—	64,8	23/VI
300 " " 1 " "	<i>Ustilago avenae</i> и <i>Ustilago levis</i>	0	34,0	Овес голозерн. .	—	37,4	23/VI
300 " " 1 " "	<i>Fusarium culmorum</i>	0	—	Чистая культура .	—	—	—
300 " " 1 " "	<i>Puccinia triticina</i>	0	—	Листья пшеницы .	—	—	—

Как видно из таблицы 2, фумигация сероводородом в лабораторных условиях нацело убивает все перечисленные виды головни. В грунтовом же контроле дозировка в 600 г оставляет 3% головни овса голозерного, а дозировка 300 г оставляет этой головни неубитой 34%. Головня проса в грунтовом контроле при 600 г  $H_2S$  убивается нацело, при 450 г так же, а при 300 г остается неубитой 73%. Ни одна из испытанных концентраций  $H_2S$  на пыльную головню ячменя токсического действия не оказала. Интересно здесь также действие на всхожесть семян проса: 600 г сильно снижают всхожесть проса, 450 г несколько слабее и 300 г дают уже почти нормальную всхожесть. Дозировка 600 г значительно снижает всхожесть в грунту почти всех

семян. В лабораторных условиях всхожесть была нормальная. Возможно, что здесь имеет значение степень дегазации семян, так как семена в грунт высевались на второй день после фумигации, а в лаборатории на третий день, после тщательного проветривания их на открытом воздухе. Учесть действие  $H_2S$  в условиях грунта на мокрую головню пшеницы и твердую головню ячменя не представлялось возможным ввиду отсутствия зараженности в контроле. Всходость остальных культур представлена в таблице 3.

Таблица 3

**Действие  $H_2S$  на прорастание спор и всхожесть семян огородных и технических культур в лабораторных условиях**

Концентрация $H_2S$	Гриб	% прора- стания спор	Культура	% всходости семян от контроля	Всходость в контроле
600 г на 1 куб. м	<i>Fusarium</i>	0	Соя . . .	14,6	96,0
600 " " 1 "	"	—	Конопля . .	3,2	47,0
600 " " 1 "	"	—	Капуста . . .	76,0	96,0
600 " " 1 "	"	—	Брюква . . .	107,0	90,0
600 " " 1 "	"	—	Свекла . . .	4,5	44,0
600 " " 1 "	"	—	Кукуруза . .	0,0	24,0
600 " " 1 "	"	—	Хлопок . . .	4,44	90,0
600 " " 1 "	"	—	Лен . . .	63,6	81,0
600 " " 1 "	"	—	Горох . . .	94,3	88,0
600 " " 1 "	"	—	Огурцы . . .	101,0	96,0
600 " " 1 "	<i>Fus. cuitmorum</i> опытн.	0	Чистая куль- тура . . .	—	—
600 " " 1 "	Контроль . . .	85	То же . . .	—	—
600 " " 1 "	<i>Russ. triticiina</i> опытн.	0	Листья пше- ницы . . .	—	—
600 " " 1 "	Контроль . . .	82	То же . . .	—	—

Из таблицы 3 видно прежде всего губительное действие  $H_2S$  на *Fusarium* и ржавчину, а также и различное действие его на семена. На такие семена, как горох, огурцы, капуста и брюква, сероводород не оказывает вредного действия, тогда как соя, конопля, кукуруза, свекла и хлопок сильно снижают всхожесть. Мне думается, как я уже отмечала, что дело здесь в дегазации и характере семян, т. е. в том, насколько быстро и глубоко проявляет свое действие сероводород в тех или других семенах. Для выяснения этого действия и следовало бы повести работу в дальнейшем<sup>1</sup>.

Следует отметить, что эти опыты проводились нами сверх плана для получения ориентировочных данных и ни в коей мере не претендуют на категоричность выводов.

<sup>1</sup> По мнению Н. Н. Архангельского причиной понижения всхожести семян в данном случае могла быть недостаточная чистота сероводорода, полученного из аппарата Киппа с примесью паров HCl. Ред.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Czarek T. — Biochemie der Pflanzen 3, 1925, Bd. 1.
2. Костычев С. П. — Физиология растений, 1-я часть 1933, стр. 190.
- 3 Marsh R. W. — Studies on the toxicity of sulphuretted hydrogen and on the interaction of sulphur with fungi; Journ. Pomol. and Hort. Science, 1929, v. 4, p. 237—250.
4. Moynard J. G. and Marsh R. W. — Spraying trials against Apple scab Long Ashton in 1928 Rev. Appl. Mycol. 1929, v. VIII, p. 653.
5. Wehmer C. — Die kermeintliche giftwirkung des kohlenoxyds auf grüne Pflanzen Ber. Bot. Ges., 1925, 43, p. 184.

## SUMMARY

The method of plant and seed fumigation employed on a moderate scale in the Institute for Plant Protection and the tests carried out, are described in this paper.

The pot-cultures of more than 20 different plants were treated. Dosages from 20 gr. to 500 gr. to each 1 m<sup>3</sup> at different exposures were tested.

A high percentage of the insect mortality (*Pseudococcus gahani*) was almost always accompanied by severe injury of the plant; therefore H<sub>2</sub>S is considered to be of less use against that pest, but the author takes for granted the efficiency of its application against other less resistant insect-pests. Testing H<sub>2</sub>S in seed fumigation against certain races of smut, fusarium and wheat rust under laboratory conditions showed a complete destruction of the spores of: *Ustilago hordei*, *Ustilago panici-miliacei*, *Ustilago avenae*, *Ustilago levis*, *Tilletia tritici* at the dosages of from 300 gr to 600 gr to 1 m<sup>3</sup>, and *Fusarium culmorum* and *Puccinia triticina* at 300 gr to 1 m<sup>3</sup>. Check under field conditions gave at the 600 gr dosages as much as 3% and at 30 gr dosages 34% of unkillled *Ustilago avenae* spores, and at 300 gr dosages as much as 75% of unkillled *Ustilago panici-miliacei* spores. The germination of spores under laboratory conditions was normal, while under field conditions it was reduced, which is explained by the different rate of grain degasation. Seed tests of some vegetables and that of technical crops resulted in the complete destruction of *Fusarium* and the reduced germinative capacity of the soya-bean, hemp, corn, beet, cotton seeds, and did not affect the seeds of peas, cucumbers, cabbage, and turnip.

## Фунгисидные свойства сероводорода

Fungicidal properties of hydrogen sulphide

В заграничной литературе уже давно имеются указания на токсичность сероводорода для грибных паразитов сельскохозяйственных культур.

Целый ряд исследователей полагают, что действие серы на мицелий гриба является результатом образования сероводорода.

Так, Liming (1), Martin и Salmon (2) в 1932 г. объясняли токсичность серы и сернистых препаратов на споры *Botrytis cinerea* и *Sphaerotheca humuli* активным действием образующегося при этом свободного сероводорода.

Работами Wilcoxon (3) в том же году также подтверждается, что сера при соприкосновении со спорами грибков и листьями высших растений образует сероводород, который оказался в высшей степени токсичным для целого ряда грибков: *Uromices caryophyllinus*, *Glomerella conglutata*, *Pestalozzia stellata*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia antirrhini*, *Macrosporium sarcinaeforme*, прорастание спор которых задерживалось в концентрации сероводорода 0,2—40 мг на 1 литр раствора. Он также отмечает, что образование сероводорода увеличивается при температуре 30°С и совершенно прекращается при 65°С, причем автор указывает, что споры *Stromatinia americana* и *glomerella conglutata* образуют в течение шести часов 5—15% сероводорода в отношении своего веса. Этот же автор (4) в том же году в своей работе по вопросу фунгисидных свойств серы добавляет, что образование сероводорода происходит не только при непосредственном контакте серы со спорами на поверхности листьев, но и при наличии воздушного пространства или коллоидной оболочки.

То же самое указывал и Marsh (5) в своей работе еще в 1929 г., отмечая, что чувствительность некоторых спор к сере объясняется тем, что при соприкосновении их с последней образуется сероводород. Имеется также в литературе ряд указаний об испытании сероводорода, как такового, на грибные организмы и снова подтверждаются его фунгисидные свойства.

Еще в 1923 г. Tomkins (6) в своей работе по испытанию различных летучих веществ и газов на грибки сообщает, что сероводород задерживает скрытый период прорастания спор грибков *Rhizopus nigricans*, *Thielaviopsis paradoxa*, *Gloeosporium* и *Botrytis cinerea*. Он отмечает, что концентрация сероводорода, потребная для прекращения роста гриба, значительно больше, чем для задержки прорастания спор.

Marsh (5) испытывал газообразный сероводород на целом ряде грибков в условиях лаборатории методом проращивания их спор в висячих каплях. Он указывает, что споры *Botrytis cinerea* и *Monilia fructigena* задерживают свое прорастание при концентрации сероводорода 1:8000 и 1:3000. Подобные же результаты были получены со спорами *Fusicladium dendriticum*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium vermiculatum* и *Physalospora meybeiana*, а споры *Monilia cinerea* не давали прорастания при концентрации сероводорода 1:40000. Фумигация же сероводородом при концентрации 1:2000 не оказала вредного действия на растения клубники.

Сероводородная вода, по данным Semprio (7), в концентрации 0,04—0,07% оказала заметное фунгисидное действие на споры мучнистой росы злаков.

Имеются также указания в литературе и об отрицательном действии сероводорода на грибки, но они малочисленны.

В 1928 г. Roach и Glynn указывали, что сероводород очень слабо токсичен для спорангииев *Synchytrium endobioticum*. В 1931 г. Giudice объяснял слабую токсичность одной марки серы для ржавчины образованием свободного сероводорода.

Но, несмотря на то, что уже давно было известно о высокой токсичности сероводорода на грибки, как заграницей, так и у нас, не была выдвинута мысль о применении его по борьбе с болезнями сельскохозяйственных культур.

Высокая эффективность сероводорода для целого ряда сельскохозяйственных вредителей и наметившаяся перспектива промышленной заготовки сероводорода на основе производственного опыта Азово-Черноморской станции Задачи Растений послужили толчком для включения в план работ секции фитопатологии Аз.-Черн. СТАЗРА на 1934 г. темы по изучению фунгисидных свойств сероводорода.

### Метод исследования

Исследования были начаты в условиях лаборатории и в качестве объектов испытания были взяты:

1. Головневые грибы (твердая головня пшеницы, каменная головня ячменя, пыльная головня овса и головня проса).
2. Гельминтоспориоз ячменя и пшеницы.
3. Фузариоз пшеницы.
4. Фузариоз кукурузы.
5. Альтернариоз лаллеманции, пшеницы и капусты.
6. Споры грибков *Penicillium*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia triticina*, *Fusarium graminearum*.
7. Заплесневевшая пшеница.

Фумигация сероводородом проводилась в бунзеновских колбах или эксикаторах с краном, объем которых был вымерен и куда вводилась требуемая дозировка газа по трубкам из газометра.

К одному из отверстий камер для газации прикреплялась резиновая камера — приспособление, предусмотренное для увеличения объема смеси газа с воздухом при введении сероводорода.

Для пропаривания споры головни и других грибков помещались на стерильные часовые стекла, зараженные семена и семена для испытания на всхожесть — в марлевые мешочки.

Мерой токсичности сероводорода служила степень прорастания спор или определение зараженности семян. Споры каменной головни пшеницы прорашивались в висячих каплях в растворе 0,5% азотно-кислого кальция в чашках Коха и параллельно на кружках фильтровальной бумаги, помещенной в чашках Коха на поверхность почвы, смоченной раствором азотно-кислого кальция, при 15—17° С. Споры каменной головни ячменя и головни проса прорашивались в дистиллированной воде в висячих каплях.

Определение зараженности семян проверялось в чашках Петри на картофельном агаре с очень редкой раскладкой семян при +21—22° С.

Опыты велись при комнатной температуре или в термостате с мая по декабрь и были испытаны как низкие, так и высокие температуры (от +6 до 35° С).

Проведенные вначале ориентировочные опыты с сероводородом, полученным из апп. Киппа, показали некоторое отрицательное действие на всхожесть семян и в дальнейшем для всех исследований применялся сжиженный сероводород с полузаводской установки.

## Результаты

На основании многочисленных лабораторных опытов при различных сочетаниях температуры во время газации, экспозиций и концентраций газа были установлены возможности получения полной гибели целого ряда грибков (спор твердой головни пшеницы, каменной головни ячменя, пыльной головни овса, головни проса, фузариума пшеницы и кукурузы, пенициллиума, *Botrytis*, *Puccinia triticina*) или обеззараживания семян (гельминтоспориоз, альтернариоз, фузариоз (см. табл. 1).

Таблица 1

Испытываемые объекты	° С, при кото- рой проводилось окуривание сероводородом	Дозировка серо- водорода в %	Экспозиция в часах	% проросших спор или заражен- ных семян после прогревания сероводородом	% прорастания спор или зара- женных семян в контроле
Споры тверд. головни пшеницы	29—30	26,6	72	Единично про- росшие споры	78,2
То же . . . . .	29—30	40,0	72	0	78,2
То же . . . . .	25	26,6	72	Следы	78,2
Споры каменн. головни ячм.	27—29	13,3	72	0	90,9
То же . . . . .	21	26,6	72	Следы	90,9
То же . . . . .	18	40,0	168	"	90,9
Споры пыльной головни овса	21	26,6— 40	72	Единично про- росшие споры	62,5
головни проса . . .	21	26,6— 72	72	Тоже	87,2
Гельминтоспор. семян ячменя .	30	26,6	72	0	92,5
То же . . . . .	25	26,6	168	0	92,5
" . . . . .	9—12	26,6	504	0	92,5
Гельминтоспор. семян пшениц .	30	26,6	72	0	81,4
То же . . . . .	35	26,6	168	0	81,4
То же . . . . .	9—12	26,6	504	0	81,4
Зараженные фузариозом се- мена пшеницы . . . . .	18—20	18,0	24	2,5	12,0
То же . . . . .	30	26,6	120	5,3	44,8
" . . . . .	25	26,6	72	7,0	44,8
" . . . . .	18	40,0	168	13,2	44,8
" . . . . .	8—9	26,6	504	2,5	44,8
" . . . . .	20	26,6	72	0	2,35
Семена лаллеманции, заражен- ные альтернариозом . . . . .	30	26,6	72	0	55,0
То же . . . . .	25	26,0	168	0	55,0
" . . . . .	18	40,0	168	0	55,0
" . . . . .	8—9	26,6	504	0	55,0
Семена заплеснев. пшеницы ( <i>Alternaria</i> , <i>Aspergillus</i> , <i>Pen- icillium</i> ) . . . . .	35	26,6	72	5,8	77,7
То же . . . . .	35	26,6	120	0	77,7
" . . . . .	25	26,6	72	7,8	77,7
" . . . . .	18—20	26,6	120	8,1	77,7
Споры фузариума кукурузы ( <i>Fusarium moniliforme</i> ) . . .	9—10	26,6	240	0	77,7
Споры грибка пенициллиума .	15—18	26,6	96	0	74,2
Споры грибка <i>Botrytis cinerea</i>	25	26,6	96	0	94,0
Споры ржавчинного грибка <i>Puccinia triticina</i> . . . . .	25	26,6	72	0	81,07
Споры фузариума пшеницы <i>Fusarium graminearum</i> . . .	25	26,6	48	0	68,0
					98,5

Увеличение дозировки и повышение температуры усиливает эффективность сероводорода. Причем повышение температуры оказывает более сильное влияние, чем увеличение дозировки и удлинение экспозиции.

В дальнейшем опыты газирования головни были перенесены в камеру конструкции Архангельского, емкостью 0,44 куб. м, в условиях загруженности ее зерном, в которой мешочки с семенами пшеницы и ячменя (протравленные сулемой 1:1000 и заспоренные головней) раскладывались на различную глубину.

Предварительные данные опытов газации головни в указанных условиях показывают, что дозировки для получения полной гибели спор головни должны быть увеличены, что, повидимому, объясняется адсорбцией зерном сероводорода.

Попутно мы проводили испытания фунгисидных свойств сероводородной воды. Она давала полную гибель спор каменной головни ячменя и полное обеззараживание семян пшеницы от фузариоза, но оказывала отрицательное влияние на всхожесть семян.

Испытывался также и шлак сернистого алюминия на спорах каменной головни ячменя, в результате чего была отмечена его эффективность.

Многократные испытания семян пшеницы, ячменя, проса и овса показывают невосприимчивость их к газации, либо некоторое повышение энергии прорастания и всхожести семян. В некоторых случаях отмечено для отдельных сортов небольшое понижение энергии прорастания и всхожести семян (см. табл. 2). По нашим наблюдениям иногда это повышение энергии прорастания и всхожести семян можно объяснить обеззараживанием их сероводородом от грибков.

Различные сорта хлебных злаков по-разному реагируют на сероводород.

Останавливаясь на токсичных дозировках сероводорода для головни и пр. (см. табл. 1), мы приходим к следующему:

1. Семена озимой пшеницы Украинка. Энергия прорастания снижается на 5—9%, всхожесть не отклоняется от контроля.
2. Семена озимой пшеницы Кооператорка. Почти не отмечено отклонения от контроля.
3. Семена яровой пшеницы Мелянопус 069. Повышается энергия прорастания (до 6,5%), всхожесть (до 7%).
4. Семена ярового ячменя. Повышается энергия прорастания и всхожесть (до 7%).
5. Семена проса. Незначительное снижение энергии прорастания (до 5%) и всхожести (до 3,5%).
6. Семена овса. Повышается энергия прорастания и всхожесть (до 3%).
7. Семена лаллеманции. Всхожесть повышается на 7—25,8%.

Эффективность полученных результатов на головне хлебных злаков при газировании сероводородом в условиях лаборатории, слабая отзывчивость к нему семян и в некоторых случаях стимулирование их энергии прорастания все это выдвинуло необходимость проверки этих данных в полевых условиях.

В целях этого весной 1934 г. в Ростове н/Д. был заложен небольшой опыт с протравливанием сероводородом семян ярового ячменя, искусственно заспоренных каменной головней, с дозировками 10, 26,6, 40% и экспозицией 3 суток и с дозировкой 26,6% при экспозиции 4 суток, а также формалином.

Посев был произведен на делянках в 4 кв. м в 4-кратной повторности. Учеты полных всходов показали повышенную густоту на делянках с протравливанием сероводородом. Вследствие позднего срока сева (20 июня) и засушливых условий года, развития головни на опытных участках отмечено не было, так что данный опыт дал лишь некоторый материал по выяснению вопроса влияния сероводорода на урожай ячменя. Учет урожая с опытных

Таблица 2

Наименование семян	Дозировка сероводо- рода, в %	Экспо- зия в часах	Газиров. Энерг. прораст. в %	серовод. Вскож. в %	Контроль	
					Энергия прораст. в %	Вскож. в %
Яровой ячмень . . . . .	3,3	72	89,5	92	85	86
	6,6	48	92	94	85	86
	13,3	48	89,5	91	85	86
	20	48	91	92	85	86
	26,6	24	94	95	85	86
	26,6	72	87,5	91	85	86
	33,3	72	92	93	85	86
	40	24	88,9	90	85	86
	40	48	87	90	85	86
	40	72	85	90	85	86
	53,3	24	93	93,5	85	86
	53,3	48	90	94	85	86
	53,3	72	88,5	93	85	86
	66,6	24	92	94	85	86
	100	24	86	88	85	86
Овес . . . . .	66,6	48	93	94	85	86
	100	48	89	93	85	86
	3,3	72	82	95,5	89,5	95
	26,6	72	91,5	96	89,5	95
Прясе . . . . .	26,6	96	88	93	89,5	95
	40	96	89	95	89,5	95
	3,3	72	80	83	83	86
	26,6	72	81	82,5	83	86
Просо . . . . .	40	48	85	88	83	86
	66,6	24	85	87,5	83	86
	3,3	72	86	96,2	81	97
	6,6	48	91	98	81	97
Озимая пшеница Укра- инка . . . . .	13,3	48	95,5	99	81	97
	20	48	96	97	81	97
	26,6	72	75	97	81	97
	33,3	72	65,5	98	81	97
	40	24	89	96	81	97
	40	72	51	97,5	81	97
	53,3	24	88	95	81	97
	53,3	48	67	98	81	97
	53,3	72	38	98	81	97
	66,6	24	78	98	81	97
	66,6	48	46	97	81	97
	100	24	70	98	81	97
	100	48	59	97	81	97
	3,3	72	84,5	97	84	94
	13,3	48	85,5	99,5	84	94
Озимая пшеница Коопе- раторка . . . . .	20	48	74	98	84	94
	26,6	48	86	99,5	84	94
	33,3	72	89	98	84	94
	40	24	86	99,5	84	94
	40	48	86	99	84	94
	40	72	65	97,5	84	94
	53,3	24	94	99,5	84	94
	53,3	48	70	98	84	94
	53,3	72	78,5	97	84	94
	66,6	24	65	98	84	94
	66,6	48	83	99	84	94
	100	24	81	97	84	94
	100	48	78	98	84	94

Наименование семян	Дозировка сероводорода в %	Экспозиция в часах	Газиров. серовод.		Контроль	
			Энерг. прораст. в %	Всхож. в %	Энергия прораст. в %	Всхож. в %
Яровая пшеница Мельнолус 069 . . . . .	3,3	72	81,5	87	82,5	83
	26,6	72	84	90	82,5	83
	33,3	72	76	84	82,5	83
	40	72	81	87	82,5	83
	53,3	48	77	83	82,5	83
	53,3	72	77	81,5	82,5	83
	66,6	24	84	88,5	82,5	83
	66,6	48	74	88	82,5	83
	100	24	81	87,5	82,5	83
	100	48	76	86	82,5	83

делянок почти не отмечает отклонений от контроля при значительном снижении его на делянках с проправливанием формалином.

Осенью 1934 г. снова были заложены опыты сравнительного испытания сероводорода и других проправителей (формалин, меркурированный анилин, углекислая медь, препарат АБ, препарат ПД) на озимые пшеницы Украинка и Кооператорка и озимый ячмень с искусственным заспорением семян. Газирование семян проводилось в камере конструкции Архангельского. Размер делянок 100 кв. м в 4-кратной повторности для пшеницы и в 3-х кратной повторности для ячменя.

Таблица 3

Культура и сорт	Варианты опыта	Прикумск		Краснодар	
		Ср. густота травостоя при полных всходах на 0,5 лин. м	Ср. густота травостоя при полных всходах на 0,5 лин. м	Ср. густота травостоя при полных всходах на 0,5 лин. м	Ср. густота травостоя при полных всходах на 0,5 лин. м
Озимая пшеница Украинка . . . . .	Контроль . . . . .	14,7	—	16,8	—
	Формалин 1 : 300 . . . . .	17,3	—	15,2	—
	Углекислая медь . . . . .	—	—	22,0	—
	Препарат АБ . . . . .	18,3	—	18,3	—
	Препарат ПД . . . . .	—	—	17,5	—
	Сероводород 10% 3 сут . . . . .	17,4	—	19,2	—
	" 26,6% 3 сут . . . . .	14,1	—	18,1	—
	" 33,3% 2 сут . . . . .	14,6	—	17,7	—
	Меркуриров. анилин. . . . .	—	—	15,7	—
	Контроль . . . . .	15,5	—	—	—
Озимая пшеница Кооператорка . . . . .	Формалин 1 : 300 . . . . .	11,8	—	—	—
	Препарат АБ . . . . .	16,7	—	—	—
	Сероводород 10% 3 сут . . . . .	14,1	—	—	—
	" 26,6% 3 сут . . . . .	14,0	—	—	—
	" 33,3% 2 сут . . . . .	12,5	—	—	—
Озимый ячмень Паллидум 2494 . . . . .	Контроль . . . . .	15,2	—	—	—
	Формалин 1 : 300 . . . . .	12,2	—	—	—
	Сероводород 10% 3 сут . . . . .	20,4	—	—	—
	" 26,6% 3 сут . . . . .	16,0	—	—	—
	" 33,3% 2 сут . . . . .	15,3	—	—	—

Данные учетов густоты стояния полных всходов, представленные в табл. 3, позволяют отметить следующее:

1. Густота полных всходов на делянках с газированием семян Украинки для Прикумска почти не отклоняется от контроля, для Краснодара имеет заметное повышение.

2. Густота полных всходов с газированием семян озимого ячменя имеет заметное повышение и на делянках, пропаренных формалином,—понижение.

3. Густота полных всходов на делянках с газированием сероводородом семян Кооператорки имеет незначительное понижение по сравнению с контролем, но выше, чем на делянках, пропаренных формалином.

Таким образом, на основании проведенных Азово-Черноморской станцией Зоологии исследований фунгисидных свойств сероводорода и установления почти невосприимчивости семян, открываются широкие возможности применения фумигации семян по борьбе с головней и другими заболеваниями сельскохозяйственных культур, учитывая при этом чрезвычайную дешевизну и простоту применения этого метода.

Пропаривание семенного зерна против головни и других заболеваний в социалистическом хозяйстве встречает при своем проведении большие трудности технического порядка. Метод мокрого и полусухого пропаривания связан с необходимостью пересыпки большого количества зерна с места на место, перелопачивания, подсушивания и т. д., что в свою очередь связано с большой затратой рабочей силы и времени. Отрицательной стороной сухого метода является отрицательное действие применяемых веществ на человека и животных, эффективность его лишь против твердой головни пшеницы.

Но особенно остро в настоящее время стоит этот вопрос в связи с нехваткой дефицитных препаратов, как формалина,—единственно эффективного препарата для борьбы с головней пленчатых злаков, медных препаратов и пр. Поэтому замена применяемых методов пропаривания каким-либо другим, одинаково технически эффективным, но более простым, менее трудоемким и более дешевым была бы своевременна. В этом отношении чрезвычайно заманчивым является применение газового метода пропаривания зерна сероводородом.

В настоящее время перед Аз.-Черн. СТАЗРА стоит доработка вопросов по уточнению дозировок и экспозиций в зависимости от температуры и прочих условий, проверки отзывчивости семян различных сортов культур, проверки опытов в полевых условиях, уточнение самой техники газирования семзерна, а также испытание новых объектов, как например, пыльной головни пшеницы, учитывая положительный результат пропаривания семян ячменя и пшеницы, зараженных гельминтоспориозом и фузариозом, при наличии внутренней инфекции.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Liming, O. N.—The relation of pentathionic acid and its component constituents to the toxicity of sulphur fungicides.—*Phytopathology* XXII, 2, pp. 143—165, 1932.

2. Martin, H. and Salmon, E. C.—The fungicidal properties of certain spray-fluids X The fungicidal properties of the products of hydrolysis of sulphur.—*Journ. Agric. Sci.*, XXII, pp. 595—616, 1932.

3. Wilcoxon, F.—Hydrogen sulphide as related to the fungicidal action of sulphur.

—Abs. in *Phytopathology*, XXI, p. 132, 1932.

4. Mc Callan (S. E. A.) Wilcoxon (F).—The fungicidal action of sulphur II. The production of hydrogen sulphide by sulphured leaves and spores and its toxicity to spores. *Contrib. Boyce Thompson Inst.* III, 1, pp. 13—38, 1931.

5. Marsh, R. W.—Investigations of the fungicidal action of sulphur, III Studies on the toxicity of sulphuretted hydrogen and on the interaction of sulphur with fungi. Journ. Pomol. and Hort. Science VII, 237—250, 1929.

6. Tomkins, R. G.—The action of certain volatile substance and gases on the growth of mould fungi.—Proc. Roy. Soc. Lander. Ser. B., CXL, B. 771, pp. 210—226, 1923.

## SUMMARY

The author cites the literature data on the fungicidal properties of  $H_2S$  and states the method of investigating the effect of  $H_2S$  under laboratory conditions upon the spores of *Tilletia tritici*, *Ustilago hordei*, *Ustilago avenae*, *Ustilago panici-miliacei*, Helmintosporioses of barley and wheat, fusarioses of wheat and corn, alternarioses of *Lallemantia*, wheat and cabbage, *Penicillium*, *Botritis cinerea*, *Puccinia triticina* and some others. The results are as follows. Pure  $H_2S$ ,  $H_2S$  water, and slags were tested.  $H_2S$  water had an injurious effect upon the seeds, while pure  $H_2S$  and slags did not influence the seed germination, even resulting in the increase of it in some tests, while only in few cases a small decrease of germination was observed. Tests under field conditions on the comparative investigation of the  $H_2S$  efficacy as well as of the other remedies (formalin, mercuric anilin, carbonic copper, AB and PD preparations) carried on in 1934, have shown that the density of the young growth on the plots sown with fumigated seeds of the wheat "Ukrainka" differed in nothing from that of the check plots, even gave some increase of germination; plots of winter barley considerably increased their density, while on the plots of the wheat "Cooperatorka" density was somewhat reduced, though somewhat higher than on the plots treated with formalin. The author mentions the advantages of fumigating seeds with hydrogen sulphide as compared with the common methods of moist and dry treatment of them.

The work on studying the fungicidal properties of  $H_2S$  is being continued.

## Действие сероводорода на семена

### The effect of hydrogen sulphide on seeds

Амбарная лаборатория Аз.-Черн. СТАЗРА проводила работу по изучению действия сероводорода с различными вариациями дозировок и экспозиций на 24 сортах полевых культур пшеницы, овса, подсолнечника, льна, на 15 сортах огородных культур, стандартных для Азово-Черноморского края.

Кроме того, произведено сортопротестование семян мировой коллекции ВИРа.

Для всех культур и сортов испытывались различные вариации дозировок и экспозиций: от 200 г на 1 куб. м и 24-часовой экспозиции до 500 г на 1 куб. м и 48-часовой экспозиции. Каждая вариация повторялась троекратно. Таким образом получен большой материал, на основании которого можно сделать следующие выводы: большинство испытанных культур, как полевых, так и огородных, не реагируют на сероводород, а некоторые из них после газации дают даже повышенную всхожесть и энергию прорастания. Отдельные же сорта снижают всхожесть и энергию прорастания на 2—6—10 и больше процентов. Из стандартных сортов Аз.-Черноморского края отмечено снижение всхожести у яровой пшеницы Лютесценс  $\frac{11}{33}$  и местной мягкой, а также у овса Лоховского в пределах от 2 до 7%.

Значительное снижение всхожести и энергии прорастания на 12% отмечено лишь в одном случае у озимой пшеницы 01, другие же сорта пшеницы — Заря Немерчанская 027 и другие 2—3 сорта значительно снижают лишь энергию прорастания на 12—14%, всхожесть же остается почти без изменений.

Из огородных семян наиболее отзывчивыми оказались томаты: большая часть испытанных сортов дала снижение всхожести на 2—6%.

Наряду с сортами, поникающими всхожесть и энергию прорастания семян, многие сорта дают значительное повышение всхожести после газации. К ним относятся: озимая пшеница Новокрымка 102, яровая пшеница Эритроспермум 478 и местная твердая, дающие повышение всхожести до 31%, а также все сорта ячменя, повышающие всхожесть на 2—6%. Из огородных семян значительное повышение всхожести (на 4—8%) отмечено у всех сортов капусты, у дыни „Царица дынь“ — на 7% и у баклажан сорт „Деликатесс“ на 12%. Остальные же сорта, как полевых, так и огородных культур, или совсем не реагируют на сероводород, или же дают незначительные колебания в ту или иную сторону на 1—3%. Таким образом, на основании изложенных материалов видно, что в большинстве случаев сероводород не оказывает вредного действия на семена и может применяться для дезинфекции семенного материала.

Значительное снижение всхожести семян, которое имело место в опытах Кияшко, объясняется, вероятно, тем, что сероводород в этих опытах получался в аппарате Киппа действием соляной кислоты на сернистое железо и мог содержать примеси паров соляной кислоты, газа, который оказывает от-

С о р т	Культура	238 г. × 24 ч.		280 г. × 48 ч.		320 г. × 48 ч.		500 г. × 48 ч.	
		Энерг.	Всхож.	Энерг.	Всхож.	Энерг.	Всхож.	Энерг.	Всхож.
Оз. пшеница	Гостианум 237	86	98	99	97	95	93	98	97
"	Эритросперм. 328	85	94	96	98	95	95	95	96
"	Заря Немерчанска.	91	98	97	95	93	93	95	97
"	Местная	79	91	—	—	—	—	92	88
"	Новокрымка 102	79	—	—	—	—	—	97	88
"	Украинка	79	—	—	—	—	—	97	88
"	Буйволинка	79	—	—	—	—	—	97	88
Яр. пшеница	Гордейферме 450	67	63	80	76	78	79	82	82
"	Лютесенс 11/33	94	95	95	—	—	—	—	—
"	Эритросперм. 478	72	75	81	86	82	88	82	82
"	Местная мягкая	82	86	89	91	83	85	84	84
"	Местная твердая	60	71	64	46	65	76	83	83
"	Эвропеум 355/133	94	94	95	96	97	94	95	95
"	Нудум 135	81	84	84	—	76	81	87	87
"	Нудум Донской 840	—	—	—	—	—	—	—	—
Ячмень	Местн. З рядный	60	71	64	46	65	76	83	83
"	Победа Шведский	94	94	95	96	97	93	90	90
"	Доловский	75	—	—	—	—	—	92	92
"	Местный	—	—	—	—	—	—	94	94
Подсолнечник	Саратовский 169	87	90	94	92	92	95	98	97
"	Круглик А41	98	90	98	99	99	99	96	96
"	Фуксинка 10	93	93	99	99	99	99	98	99
Лен	Донской 48	—	—	—	—	—	—	92	92
"	Донской 80	—	—	—	—	—	—	95	95

рицательное действие на семена. Сжиженный же сероводород, лишенный посторонних примесей, как показывают наши опыты, такого действия на семена не оказывает.

---

## SUMMARY

The seeds of 24 varieties of field crops (wheat, oat, sunflower, flax) and those of 15 varieties of vegetables were tested for their resistance to H<sub>2</sub>S. Dosages of from 200 to 500 gr to 1 m<sup>3</sup> and exposures of 24—28 hours were tested. The conclusion drawn by the author is that the most of the tested crops and vegetables do not respond to the H<sub>2</sub>S and in some of them germination and germinative capacity even increase by 2—6—10% or more. Among the seeds of vegetables tomatoes suffered the most and showed a reduction of germinative capacity ranging from 2 to 6%.

---

## Сероводород как зооцид

### Hydrogen sulphide as a zoocide

В 1932 г. проводились испытания трех газов: двуокиси углерода, сернистого газа и сероводорода. Указанные вещества не являлись чем-то новым и о токсичности их по отношению к теплокровным известно давно.

Сернистый газ, например, и раньше применялся на сурских, но не нашел широкого распространения лишь потому, что техника подачи его была весьма громоздкой и неудовлетворительной. Различные дымогары сменяли друг друга и отходили в область истории, уступая место новым изобретениям. О ядовитости сероводорода известно еще из опытов иностранных исследователей, установивших смертельные концентрации для морских свинок и кроликов, близких нашим амбарным и полевым грызунам.

В работу химико-токсикологической секции Азово-Черноморского Института Захисты Растений входило сравнительное испытание токсичных доз двуокиси углерода, сернистого газа и сероводорода для сурских и разработка новых технических приемов использования того из испытуемых газов, который окажется наиболее перспективным.

В результате лабораторных и полевых испытаний особенно выделилась эффективность сероводорода.

Исходными продуктами для получения были сернистый натр и соляная кислота. Генерация газа производилась в колбе Бунзена с вставленной сверху делительной воронкой с кислотой. На дно колбы помещался натр. По израсходовании кислоты производили вычисления вышедшего газа. Газ пассивно поступал в нору по отводному шлангу, укрепленному на колбе. Несмотря на примитивность техники, при раскопке как косых, так и прямых нор обнаруживались мертвые сурски, что с достаточной убедительностью показывало на токсичность сероводорода и на возможность применения его в широкой оперативной практике.

При проверке дозировок в лаборатории пользовались в качестве подопытных животных сурскими, крысами и домашними мышами. Было установлено, что для мгновенного умерщвления грызуна достаточно 0,02% концентрации газа в воздухе. Даже в условиях открытой полевой обстановки сурек падал мертвым после первого же вдоха им газа.

При дальнейшей проверке дозировок в поле выяснилась большая зависимость норм расходования газа от внешних условий. Одни и те же дозы в разных условиях влажности воздуха и почвы (после дождя например) давали соответствующее понижение или увеличение процента смертности (60 и 80%).

Отмечены случаи, когда меньшие количества вводимого газа давали лучший результат, чем при затравке большими количествами; например, полная смертность в отдельных случаях наступала от дозы в 1 г, в то время, как 2,5 и 3 г давали колебание от 72 до 83%.

Причинами таких колебаний являются: 1) несовершенная техника подачи газа — просачивание в местах соединений и потеря части сероводорода по пути к норе; 2) наличие примесей, имеющих место при таком способе генерации, что подтвердились анализом взятых проб; 3) повышенная влажность почвы и воздуха, отрицательно влияющая на сохранение концентраций. Для работы с сероводородом в больших масштабах необходимо было сконструировать соответствующую аппаратуру.

Разрешение этого вопроса вызвало затруднение, потому что исходный материал — кислота — разъедает металлы. Сжижение сероводорода под давлением являлось единственным возможным средством механизировать процесс затравки. Но для работы сжиженным сероводородом потребовалось изготовление дозирующего аппарата. Испытывая предложенные конструкции, натолкнулись на следующие минусы: несмотря на то, что сжиженный сероводород освобожден от примесей и может дать необходимую в практике эффективность, успех еще зависит от хорошо притертых частей дозомера и от замедленности газопуска, так как при той конструкции, какая имелась, газ, входя с силой в нору, встречал сопротивление находившегося там воздуха. Конструирование прибора с замедленным газопуском обеспечит затравку нор без последующей прикопки.

Очевидно, сжиженный сероводород найдет применение при отработке площадей, зараженных мышевидными грызунами, а также при окуривании обмоченных и необмоченных скирд. В этих случаях сопротивление воздуха не будет иметь никакого значения, так как они будут заполняться газом на цело. В скирдах главная масса мышного населения держится в ближайших наружных слоях, так что газ будет убивать грызунов на месте.

В 1934 г. на сусликах был испытан шлак, содержащий 20—40% сульфида алюминия. Шлак представляет собой темно-серое вещество (полуфабрикат), которое от действия влаги почвы и воздуха разлагается с выделением сероводорода. Так как от наличия влаги зависит интенсивность разложения шлака, первоначальные опыты были поставлены с искусственным увлажнением нор. Перед затравкой норы, обитающей в ней, устанавливалась непосредственным наблюдением, на дно первого колена ее вбрызгивалось небольшое количество воды, после чего из широкогорлой банки металлической ложкой набирался порошок шлака и всыпался в нору. Учет проводился кольцевыми капканами и раскопками.

Процент гибели при затравке нор порошком шлака получен без предварительного увлажнения 65, с предварительным — 50%.

Из приведенных данных видно, что искусственное увлажнение снижает смертность на 15%. Это объясняется тем, что чрезмерная влажность ускоряет разложение шлака, сопровождающееся повышением температуры, благодаря чему газ устремляется вверх и летальная доза не достигает грызуна.

Кроме значения влаги для создания концентрации выяснялась роль помола. Ставились одновременно опыты по затравке нор порошком шлака, крупинками в 2 мм диаметром, смесью двух компонентов и крупинками в 2,5 мм.

Доза в граммах	Грануляция в мм	Процент смертности	Доза в граммах	Грануляция в мм	Процент смертности
8	2,0	96	8	Порошок	86
8	2,5	88	8	2,0	95
			8	2,5	90

Примечание. Опыты проводились с загоном сусликов.

Примечание. Опыты проводились сплошной затравкой нор.

Таким образом, 8 двухмиллиметровых крупинок шлака вполне достаточно, чтобы дать высокий процент смертности.

Высокая эффективность объясняется тем, что при затравке 2-мм<sup>2</sup> крупинками смертельная концентрация может продержаться длительное время за счет подачи новых порций газа, равномерно выделяемых крупинками. Порошок слишком быстро разлагается, крупные же гранулы отдают сероводород очень медленно, следовательно, оба эти помола не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Газ, благодаря своему сравнительно небольшому удельному весу (1,18 по воздуху), не заполняет норы на цело в короткий срок и концентрируется недалеко от места, куда попадает шлак. В связи с этим грызуны гибнут в момент прохождения ими через газовую зону у самого выхода (в косых норах) или на границе первого и второго колена (в прямых).

Отсюда вытекает необходимость обязательной последующей прикопки нор (как указывалось раньше, при работах сжиженным сероводородом с замедленным газопуском эта необходимость отпадает).

Гибель грызунов у выхода позволяет собирать тушки зверьков для использования их на шкурки, жир и мясокостную муку. В наших опытах при проверке результатов мы часто пользовались крючком, закрепленным на палке, которым легко извлекались мертвые суслики. Процент извлеченных зверьков доходил до 20%. Сбор тушек на площадях с большой плотностью и их утилизация частично оправдают произведенные затраты и тем самым удешевят отработку зараженных площадей.

Небольшие лабораторные опыты и сбор блох с погибших сусликов показали токсичность сероводорода и для эктопаразитов грызуна. Дальнейшая разработка этого вопроса откроет широкие перспективы применения шлака в эндемичных районах.

Техника введения шлака в нору пока остается примитивной (банки и ложки), но имеются возможности механизировать процесс затравки. Секцией механизации АЧИЗРА были предложены два прибора-дозировщика. Предварительные испытания показали возможность применения их в том случае, если будут внесены небольшие изменения в конструкцию, которые позволят производить затравку как косых, так и прямых нор.

Так как содержание сульфида алюминия в испытанных образцах шлака непостоянно, установленная доза в 8 г для 20% шлака является ориентировочной. Более высокое содержание сульфида даст возможность соответственно снизить дозу.

При сравнении хлорпикринового метода с сероводородным преимущества остаются на стороне последнего.

1. Применение хлорпикрина ограничено температурными условиями: в ранне-весенний период, когда температура в норах суслика держится около 4°, затравка хлорпикрином не рекомендуется. Начало работ возможно лишь при повышении температуры до 8—12°. Шлак разлагается при любой температуре, даже если она падает значительно ниже 0° (опыты под Москвой при—32° показали полную возможность работ шлаком при этой температуре).

2. Быстрота действия у сероводорода мгновенная — смерть от хлорпикрина наступает через 2½ часа.

Наконец, практическая безопасность в обращении и сравнительная дешевизна шлака (500—600 руб. стоимость тонны в 1935 г. и 324 руб. перспективная) делает его доступным для широкого применения.

Задачей 1935 г. является производственное освоение сернистых шлаков, установление дозировок в сезонном разрезе и уточнение их для шлаков с различным процентным содержанием сульфида алюминия, выявление влияния физико-химических факторов на сохранение концентрации газа в норе.

## SUMMARY

An account on the results of some tests in using H<sub>2</sub>S and slags for the control of rodents is given in the paper. The laboratory experiments have shown that the immediate death of a rodent requires as much as 0,02% of the gas concentration in the air. Ground-squirrels perished after the first inhalation of the gas. Under application of dosages in the field, the influence of environmental conditions upon the results, especially of the humidity of both air and soil could be established.

According to the author's opinion the liquid H<sub>2</sub>S will possibly be made use of in the rodent control in burrows and stacks.

Good results were obtained in testing slags with 20—40% of aluminium sulphide. Moistening of the burrows before slag injection resulted in reduction of mortality which may be explained by a rather rapid decomposition of the slag. The temperature being higher at the same time the gas rushed upward and did not harm the animal.

The best results were obtained in using slag in 2 mm granules at the dosage of 8 gr per a burrow with subsequent digging it in. About 20% of the ground-squirrels died near the very outlets and their bodies could be utilized. Mechanization of the process of slag injection should be put into practice. H<sub>2</sub>S and slags are preferable as compared with chlorpicrine since it is possible to continue the work even at low temperatures. Moreover the pest dies immediately of H<sub>2</sub>S, while death of chlorpicrine takes place 2,5 hours later. Finally security and inexpensiveness of slag application has made them more prospective as compared with chlorpicrine.

## Изучение влияния сероводорода на фуражное достоинство продуктов

*Studies on the influence of hydrogen sulphide upon the quality of forages*

Вопросы, касающиеся проправливания зерна и фуража хлорпикрином и сероводородом, представляются мало изученными, потому что, хотя оба эти вещества и считаются сильными ядами, с ними приходилось иметь знакомство, главным образом, как с ОВ или профессионально-промышленными ядами, которые поступают путем вдыхания. Ядовитость хлорпикрина, как и сероводорода, расценивается в этом случае долями миллиграмма на литр воздуха. Мы должны остановить здесь внимание на возможности апликации путем внедрения через желудочно-кишечный канал. Практика показала, что часто степень ядовитости вещества сильно меняется в зависимости от пути проникновения в организм. Возможность использовать хлорпикрин, как проправу зерна и фуража, с первых же лет заинтересовала военно-ветеринарную лабораторию и опыты показали, что он не столь опасен, если это зерно и фураж проветриваются. Следовательно, мы имели полное основание и в отношении сероводорода применить ту же методику изучения. Наши опыты были в общем спланированы таким образом, чтобы мы, имея кое-какие литературные данные в отношении хлорпикрина, могли сопоставить с ними возможную токсичность сероводорода. Поэтому с контрольными животными сравнивалось состояние животных, получивших корм, проправленный хлорпикрином, и корм, проправленный сероводородом. Что касается токсичности проправ, о чем отчасти уже указал Н. Н. Архангельский, то действительно точные цифровые сведения о токсичности обоих ядов представляются в значительной степени путанными. Получается большая разноголосица в смысле ядовитых доз как одного, так и другого препарата. Главной причиной является недостаток внимания к методологической установке исследований: как методы определения ядовитости, так и самые объекты, на которых проводилось исследование, совершенно различны у разных авторов.

Вообще те данные, на которые ссылался Архангельский, можно считать недостаточно освещенными светом современной критики: прежде всего, все эти цифры устанавливались в отношении смертоносного действия как хлорпикрина, так и сероводорода, т. е. доз яда, которые способны убивать организм. Нам здесь нужны не боевые концентрации, а те, которые в той или иной мере могли бы вредить организму.

В отличие от общей токсикологии здесь получается совершенно новое освещение токсических свойств яда, над которым профессиональные токсикологи работают, и который, понятно, связан с новыми методическими условиями, дающими возможность судить о действии небольших доз ядовитого вещества. Далее следует подчеркнуть, что я не считаю правильным утверждения Н. Н. Архангельского, что токсическое действие  $H_2S$  переоценивается. Сероводород так мало еще изучен, что по справедливости можно-

выдвинуть тезис, что его недооценивают как с точки зрения лечебной, так и с точки зрения токсической.

Что касается методики, то она прежде всего должна быть приспособлена к тем кормовым продуктам, которые подлежат обследованию.

Мы взяли зерноядных птиц (голубей и кур), кроликов и морских свинок с тем, чтобы дальше перейти к изучению  $H_2S$  на животноводческих объектах — на жвачных животных. Настоящий доклад касается главным образом серии опытов, проведенных только на лабораторных животных, что касается жвачных — баранов, то некоторая затяжка в их получении не дает нам права сделать вывод.

Самая методика наблюдений тоже потребовала изменений. Тот грубый подход, который вообще принят общими токсикологами, опирающимися на внешние проявления отравления, лишает возможности судить о более слабых изменениях вследствие действия яда. Поэтому у нас применялся метод тонкого анализа функциональных и биохимических сдвигов, которые связаны с действием подтаксических доз. В отношении хлорпикрина было сделано поверхностное обследование ветеринарной лабораторией, которая указала на то, что животные переносят без вреда кормы, проправленные хлорпикрином.

В наших опытах на птицах и кроликах мы проверяли результаты применения таких кормов, но мы сопоставляли данные по хорошо и мало провеянным кормам. Нам это нужно было для того, чтобы при несколько большей концентрации лучше видеть те сдвиги, те реакции, те изменения, какие возможно ожидать и при применении хорошо отвеянных зерен и фуража.

Так мы поступили с хлорпикрином, так мы поступали и в отношении сероводорода.

И вот мы имеем замечательные показания: у кур, напр., после пятимесячного кормления таким кормом вес их не дает снижения и даже нарастает, но тонкий анализ свидетельствует, что все же они отравлены: эритроцитов вместо 3 500 000 всего около  $2\frac{1}{2}$  миллионов, гемоглобина вместо 58 только 49%, осмотическая стойкость эритроцитов упала и т. п.

Пример, наглядно иллюстрирующий преимущество нашей новой методики.

Далее, чтобы действие той и другой проправы было сравнимо, мы решили пользоваться теми концентрациями проправ, которые установлены практикой в отношении хлорпикрина Аз.-Черн. Институтом Защиты Растений в отношении сероводорода.

На деле мы столкнулись с трудностями проведения этого принципа.

Хлорпикрин раздражает животных, они сразу не берут корма, а принимают его через 1—2 часа стояния, кролики же раскидывают корм, так что выходит, что животные употребляют его сильно проветренным.

Переходя к наблюдениям действия сероводородной проправы на голубях, курах и кроликах, мы видим, что этот корм, даже мало провеянный, животные едят сразу, т. е. с концентрацией  $H_2S$  значительно большей. Какова же реакция на это животных? Прежде всего мы видим, как у всех их круто падает вес тела, затем температура то повышается, то понижается и эти колебания бывают очень резкими; например у голубей почти на  $2^{\circ}$ . На провеянный корм голуби реагируют значительно слабее и только у одного подопытного голубя температура еще значительно колеблется. Температура при сильно провеянном корме определялась на тех же самых голубях, с которыми проводились опыты кормления мало провеянным зерном. Можно прийти все-таки к такому выводу, что голуби в отношении  $H_2S$  выносливы: все 4 голубя, с которыми проводились опыты, остались живы. Стало быть, если подойти грубо формально, то можно сказать: если они полгода кормились проправленным  $H_2S$  зерном и остались живы и здоровы и только потеряли немного в весе, то сероводород не вреден. Однако, если анализировать более глубоко, то-

видно, что происходили большие изменения: страдает тепловой баланс, наступает изменение крови и т. п. Что же касается кур, то опыты с ними показали, что они более чувствительны: непровеянный корм дал резкое падение веса, температуры и даже случаи гибели кур. Некоторые куры, переведенные после на провеянный корм, выравнивали свой вес до нормы.

Но у них, если обратить внимание на кровь, видно, что они так же, как и другие животные, пострадали от опыта. Особенно отражается это на красной крови, так, например, с 3,5 млн. число эритроцитов падает до 1,8 млн. Еще менее выносливыми, чем птицы, оказались кролики: когда их кормили провеянным зерном, то мы видели не только колебание температуры, но и общее заболевание, сопровождающееся парезами и снижением веса, которое приводило даже к смерти.

Интересно, что падению веса предшествует некоторый подъем, а потом он начинает катастрофически падать. В таких случаях, когда происходило падение веса, мы пробовали некоторых кроликов переводить или на совсем здоровый корм или на хорошо провеянный корм. Установлено, что перевод животного на хорошо провеянный корм возвращает ему его прежний вес.

Отсюда делают вывод, что на провеянном после  $H_2S$  корме животные быстро и хорошо поправляются. Я должен внести существенную поправку: это возвращение к норме идет не всегда легко. Можно вспомнить основное положение немецкого исследователя Невера, который указал, что сила поражения, эффект действия, складывается, с одной стороны, из дозы, с другой стороны, от продолжительности отравляющего действия. В наших опытах мы из 2 кроликов сразу перевели на хороший корм, а второму продолжали давать корм мало провеянный, позднее переведя на хороший корм, и они оправлялись совсем по-разному: первый быстро возвратил свою норму, а второй оправлялся плохо. Следовательно, имеется грань, после которой создаются условия для глубокой дегенерации тканей.

Переходим к вопросу о методе тонкого анализа. Какие сдвиги надо проследить, так как ясно, что нельзя удовлетвориться только одним исследованием общего поведения, веса тела, теплового обмена и т. д. Надо сказать, что в представлении о механизме действия сероводорода имеется много разногласий: одни считают, что это действие связано, главным образом, с поражением центральной нервной системы, другие указывают на изменения крови наконец, Роденакер и ряд других стоят на том, что здесь происходит влияние на тканевое дыхание. Поэтому мы обратили внимание на газообмен, определяя содержание газов в крови. Далее, мы следили за изменениями морфологического состава красной и белой крови, гемоглобина, осмотической стойкости красных телец, вязкости крови, наличия тромбоцитов, одним словом, за целым рядом показателей, которые указывают на нарушение нормы, на сдвиги в результате медленного отравления малыми дозами  $H_2S$ .

Эти показатели могли бы сигнализировать нам, что происходит: у кого и как наступает начало отравления. Исследование осмотической стойкости кровяных телец, минимальной и максимальной, показало, что она нарастает. А эти данные по работам других авторов указывают на то, что под действием яда разрушаются в первую очередь мало стойкие эритроциты, отработавшие старые красные кровяные тельца, происходит омоложение крови.

Если мы обратимся к исследованию числа красных телец, то увидим, что действительно количество их падает, это указывает на то, что процессы отравления  $H_2S$  частично разыгрываются в самой крови. Что касается вязкости крови, то в согласии с другими авторами мы видели снижение ее, но опыты в этом отношении не так много. Это опять-таки указывает на изменения крови. О том же говорит и реакция оседания эритроцитов: оно возрастает. Лейкоцитоз, который наступает в известной фазе отравления, дает право ви-

деть, что действие  $H_2S$  сопровождается каким-то раздражением ретикулоэндотелиальной ткани.

Что касается тромбоцитов, то и они претерпевают некоторые сдвиги, число их несколько снижено по сравнению с нормой.

В красящем веществе крови тоже следует отметить заметные колебания, причем выступают 2 фазы. Вначале, в силу разрушения части крови, очевидно происходит раздражение, а поэтому наблюдается усиление окраски крови, а затем на фоне развивающейся анемии снижение содержания гемоглобина. Поэтому у всех кроликов имеем сперва повышение гемоглобина, а дальше крутое снижение его. Один случай окончился гибелью кролика, в другом это снижение после перевода на провеянный корм дает быстрое восстановление, а в третьем — крайне медленное, несмотря на то, что с переходом на провеянные корма животное должно было оправляться. В конце-концов, как и в первом случае, возврат к норме был достигнут. Таким образом, мы видим, что количество гемоглобина быстро падает, пока животное питается мало провеянным кормом, а с переходом на провеянный фураж наступает период восстановления.

Подмеченные при отравлении симптомы указывают на изменения сосудистого ложа: периферические сосуды представляются у кроликов заметно суженными, хотя в двух опытах изменения кровянного давления и нарушений сосудистой иннервации мы не видели.

Второй спорный вопрос — образование сульфметгемоглобина — окончательно не решен: хотя мы и имеем данные, указывающие на ясные изменения цвета крови — она делается темной, — большинство авторов склонно отрицать приживленное образование этой реакции.

Остается еще сказать о последней серии опытов, где с самого начала животных кормили хорошо провеянным после пропарки кормом, следовательно, где концентрация  $H_2S$  была ничтожной.

Картина максимальной стойкости эритроцитов здесь представляется однаковой с нормой, но минимальная стойкость в некоторых случаях оказывается уже повышенной, что указывает на начавшийся распад старых эритроцитов.

Те же симптомы улавливаем мы и в отношении тромбоцитов.

Как я уже указал, самый интересный момент — это суждение о влиянии протравленного фуража на жвачных животных. Опыты начаты на баранах. Они кормятся в течение нескольких недель, но для выводов времени еще недостаточно. Кролики, например, при провеянных кормах только через месяц начинают сигнализировать нам маленькими сдвигами. Пока мы ставим себе вопрос так: есть ли основание думать, что животный организм жвачных будет относиться к  $H_2S$  иначе, чем прочие животные. Таких оснований мы не знаем: жвачные, в частности бараны, будут в общем отвечать такой же самой картиной, которая показана у нас на других животных. Но будут ли они более или менее чувствительны, это вопрос, который мы предугадать не можем. Этую сероводородную проблему решить на одних лабораторных животных, конечно, невозможно. Вот почему в качестве перспектив нам рисуется прием, который приходилось наблюдать в Армении, где после лабораторной подготовки опыт переносится на совхозное или колхозное стадо. Там этот корм может быть дан под гарантией, что никакой катастрофы с этим стадом не будет. Те сигналы, которые мы заранее можем определить, покажут, как обстоит дело; следовательно, предварительная подготовка дает возможность поставить опыт в более широких масштабах, где заодно будет решаться и последний вопрос, который профессиональные токсикологи ставят одним из важнейших вопросов, — это вопрос о метатоксическом действии яда.

Мы знаем много случаев, где яд не обнаруживает видимого поражения животного, но как-то ослабляет его, производит в нем какие-то сдвиги в организме, в результате чего наступает, например, бесплодие, восприимчивость

к болезням и т. п. Эту сторону можно вскрыть лишь на стаде. Переходя к концу своей речи, я на основе данных опытов должен сказать, что непровеянные корма для всех видов животных являются гибельными, даже провеянный корм и тот дает хотя незначительные, но все же ясные изменения. Сколько времени можно кормить животных таким проправленным зерном — 3 месяца, 4 или год? Я считаю, что долго кормить нельзя: или надо понизить проникновение яда в зерно, или как-то вытравить из зерна, а может быть кормить, примешивая здоровый корм к проправленному. Если проверить концентрации  $H_2S$  в зерне, то в случае мало провеянного мы имели 0,1 мг, а при хорошем провеянении всего 0,01 мг.

Что касается концентрации проправы, то мы получаем для наших опытов уже проправленное зерно из расчета дозировки 500 г  $H_2S$  на кубометр в камере при экспозиции в течение 2 суток, а для баранов 200 г  $H_2S$  на кубометр. Проветривали зерно мы вне лаборатории, на месте, мало провеянный корм мы перекладывали в закрытую посуду. Фураж поступал на корм без обычного самопроветривания в течение 4—6 недель.

## SUMMARY

The current methods of toxicological examination, based on the outer symptoms of poisoning are insufficient. More exact is the method of analysis of functional and biochemical changes employed in this work. Tests were carried out with pigeons, hens, rabbits, quinea-pigs and partly with sheep. In contradistinction to the chlorpicrine, forages fumigated with  $H_2S$  even the slightly aired ones are readily eaten by the animals. At the same time the weight of the animal's body decreases and its temperature rises and falls. Moreover some changes in the blood components are found. Hens, for example, after having been fed on aired forages, show some decrease in the amount of erythrocytes from 3,5 million to 1,8 as well as the reduction of haemoglobin from 58% to 49% and so on.

Just the same phenomenon was observed in rabbits. Feeding even on well aired food with a minimum concentration of  $H_2S$  induced changes of the blood components and some other changes. Forage fumigated by  $H_2S$ , causing no poisoning, produces some metatoxic effect.

Additional investigations with larger experimental material are required in order to solve the problem.

## Опыт сжижения сероводорода

### Practice of preparing liquid hydrogen sulphide

Работы по сжижению сероводорода проводились нами на двух установках. Первая установка работала в 1933 г., она была небольшого размера, скорее лабораторная. И затем вторая установка, работавшая в 1934 г., которая сейчас сохранилась и на которой в ближайшее время, вероятно, придется снова работать — установка полу заводского типа.

Я буду описывать ее в том окончательном виде, в каком она сейчас имеется после произведенных в ней в процессе работ изменений. Нам пришлось организовать в самом срочном порядке работу этих установок, например первую установку нам было поручено смонтировать и пустить в течение трех недель. Конечно, при таких условиях ни о каких предварительных разработках не могло быть и речи, — все делалось на ходу. Со второй установкой дело было лучше; потому что был опыт. Она сначала была поручена Химтресту и после того, как Химтрест эту установку почти всю смонтировал, после неудачного пробного пуска ее, нашему Институту пришлось взять эту установку в свои руки и в самом срочном порядке ее пустить.

Методы работы были такие: сначала обсуждали вопрос теоретически, — обсуждалась возможность конструкции тех или иных аппаратов, затем сомнительные места подвергались лабораторной проработке и одновременно с лабораторной проработкой проводился монтаж всей установки.

Я должен прежде всего остановиться на тех свойствах сероводорода, которые играют громадную роль в избранном нами способе работы.

Сжижение сероводорода начинается с  $62^{\circ}$  ниже нуля для атмосферного давления, требуя при  $100^{\circ}$  давления около 90 атмосфер, — это так называемая критическая точка, после которой фактически сжижение не происходит, потому что здесь скрытой теплоты нет. Практически работа проводится в известном интервале температур — от минус  $30^{\circ}$  до плюс  $50^{\circ}\text{C}$ , так как получение очень низкой температуры затруднительно, а высокая температура требует очень сильного давления.

Почему мы брали эти границы температуры, если при условиях конденсации мы можем иметь любую температуру и имеем возможность дать любое давление? При хранении газа в баллонах они могут попасть на солнце, поэтому за верхний предел принимается всегда температура  $50^{\circ}$ . Второй предел —  $-30^{\circ}$  ниже нуля, так как ниже этой температуры трудно получение холода.

Следует также остановиться на свойствах сероводорода, как химического реагента. Разбирая вопрос с химической точки зрения, мы пришли к заключению, что безводный жидкий сероводород по аналогии с другими жидкими газами не должен действовать на металл, потому что неизвестны химические реакции, которые имели бы здесь место. Мы отлично знаем, что аммиак-газ действует довольно энергично на медь, жидкий же аммиак на медь не дей-

ствует, когда нет других газов и влаги. Поэтому нашей предпосылкой было, что жидкий сероводород не будет действовать на металл, что и подтвердилось. Мы натолкнулись во французской литературе на указание, что жидкий и сухой сероводород не действует, тогда как немецкая литература упоминает о сильном действии сероводорода, разрушающем все металлы. Здесь по детальному рассмотрению стало ясно, что вопрос идет о том, что сероводород сильно действует на металлы при условии наличия влаги и, главным образом, кислорода, который окисляет сероводород, выделяет из него серу, а сера действует на металл. Так как в нашей установке мы имеем возможность избежать кислорода, мы решили, что она может работать при обычном оборудовании, хотя в американской литературе есть указания о том, что для сероводорода применяются специальные сплавы из железа с большим количеством никеля и хрома. Есть также указания о том, что чистый алюминий не подвергается действию сероводорода. В нашей работе мы обнаружили, что на большинство металлов сероводород не действует, однако серый чугун претерпевает, повидимому, какие-то изменения, так как становится более хрупким, тогда как белый чугун такому действию не подвергается. Сталь (в стальных пружинах) также становилась в отдельных случаях хрупкой. Что касается меди и латуни, то по нашим наблюдениям вентиля из них, через которые проходит жидкий сероводород при разливке, после довольно длительной работы внутри остаются совершенно чистыми, непокрытыми пленкой, тогда как снаружи, где есть кислород, сейчас же образуется темная пленка сернистой меди, которая в свою очередь является предохранением от дальнейшей коррозии металла. Все эти данные дали возможность с большой уверенностью применять материалы обычного типа, не опасаясь, что они очень сильно будут страдать от сероводорода.

Теперь об условиях сжижения сероводорода. Мы должны иметь совершенно чистый газ, так как, если у нас будут какие-нибудь примеси, они дадут нам целый ряд неприятных явлений. Эти примеси имеются двух категорий: примесь газа, который легче сжижается, чем сероводород, и примесь газа, который сжижается труднее. Первые примеси перейдут безусловно в жидкую сероводород, так как под давлением они сжижаются вместе с ним. Это явление по существу дела может быть для целей сельского хозяйства и неважное, крайне нежелательно по той причине, что в сельском хозяйстве мы пользуемся не жидким сероводородом, а газом. Другие примеси, которые сживаются значительно труднее сероводорода, имеют другую неприятную сторону: в конденсаторе они остаются не сжиженными и накапливаются в нем. Как известно, смесь газов имеет парциальное давление, т. е. сероводород, находясь под известным давлением в смеси, должен иметь значительно большее давление компрессии для сжижения.

При получении сероводорода у нас были в сероводороде примеси масла и влаги; первые мы отделяли с помощью маслоотделителя, с водой же вопрос был сложнее, потому что сероводород действует на большинство реагентов, которые отнимают воду.

Для решения этой задачи был проделан ряд лабораторных опытов с обезвоженными солями, коксом и хлор-кальцием. Обычные сушители в виде серной кислоты, известны здесь непригодны из-за реакции с  $H_2S$ . Опыт же с хлор-кальцием дал положительные результаты. Но, пока этот вопрос прорабатывался, установка должна была работать и мы собрали ее без сушителя и имели сероводород с значительным содержанием влаги.

Это содержание влаги в дальнейшем служило и для контроля баллонов по действию влажного и жидкого сероводорода.

Для того чтобы получить жидкий сухой сероводород, мы остановились на методе повторного испарения. Мы вторично обращаем жидкий сероводород

в газ и получаем вторично жидкый сероводород. Так как сероводород кипит значительно раньше, чем вода, то вода остается неиспаренной и может быть легко удалена в конце операции из сборника.

Вопросы осушения могут идти и другим порядком, это — способ предварительного охлаждения газа до компрессора. Газ пропускается через систему труб, которые сильно охлаждаются, вся влага вымораживается и затем газ досушивается химическим путем. Очевидно, в дальнейшем промышленности все-таки придется применить указанные выше два способа: Переходя к самому производству сероводорода. Мы получали сероводород из сернистого натра, для чего был установлен реактор в виде деревянной бочки, к которой подводилась постепенно кислота. Предварительно реактор продувался выделяющимся газом, который вытеснял воздух, после чего газ пускался через промыватель в газгольдер. Промыватель, во-первых, несколько охлаждал газ, во-вторых, известковое молоко, которое находилось в промывателе, быстро переходило в сульфгидрат кальция, легко задерживавший могущую получиться в реакторе углекислоту.

Благодаря поступлению сероводорода в довольно большое пространство газгольдера, происходит осушение и затем отсюда газ засасывается в компрессор, который сначала был предусмотрен двухступенчатым. При этом предполагалось, что первый цилиндр компрессора дает три-четыре атмосферы сжатия, затем газ поступает в охладитель и уже в охлажденном виде поступает во вторую ступень — второй цилиндр. Но так как мы обнаружили целый ряд дефектов, нам пришлось остановиться на одноступенчатом компрессоре. Из компрессора газ идет в воздухоотделитель, простой цилиндр с выпускным краном. Отсюда газ поступает в конденсатор и получившийся жидкий сероводород стекает в сборник газов, из которого подается уже в баллоны.

Этот сборник тоже охлаждается или должен быть хорошо изолирован. Воздух, скопившийся в системе, спускается при помощи вентиляции через поглотительную колонку, которая поглощает сероводород щелочью, а чистый воздух выводится наружу.

Работая с жидким сероводородом, мы остановились в дальнейшем на реакторах металлических, небольшого объема, и при работе — не на твердом сернистом натрии, а на щелоках. Работа на щелоках удобна тем, что вещества находятся в жидких фазах, имеется возможность смешивать две струи этих жидкостей и реакция идет настолько быстро, что смешавшиеся растворы поступают в реактор уже прореагировавшие. На этом способе сначала мы не останавливались, так как предполагали, что растворы будут поглощать довольно большое количество сероводорода и поэтому будут большие потери газа. Однако, оказалось, что растворы солей поглощают сероводорода лишь около одного процента. При таких условиях мы могли спокойно работать на растворах, давая выход газа из единицы сырья несколько выше, чем в деревянных реакторах, потому что в последних мы имели потери на продувание.

В результате опытов мы применили соленый раствор и в газгольдере, дав сверху еще слой масла для предупреждения соприкосновения раствора с сероводородом.

С другой стороны, колокол газгольдера все время колебляется, соприкасаясь попеременно с раствором и воздухом и поэтому слой масла, покрывая тонкой пленкой, предохраняет его от разрушения, а наличие раствора предупреждает замерзание жидкости при морозе.

Конденсатор был установлен самый обычный, ничем не отличающийся от обычных, употребляющихся в холодильном деле.

Так как применить компрессор двухступенчатого сжатия нам не удалось, мы остановились на компрессоре, употребляемом для аммиачных установок.

Компрессор нами был применен одностороннего действия, т. е. газ подавался со стороны, противоположной сальнику. Это было удобно в том отношении, что мы не допускали проникновения газа через сальник наружу. Охлаждающие смеси приготавливали непосредственно в конденсаторных резервуарах, давая прямо лед с солью. Нельзя сказать, что такой метод работы был очень хорош, так как куски льда, перемешанные с солью, не дают циркуляции раствора. Но так как для заготовления холодного раствора и циркуляции его через конденсатор потребовалась бы установка насоса и лишней аппаратуры, мы пошли здесь на упрощение, давая несколько более высокую температуру конденсатора.

Я остановлюсь несколько на особенностях работы нашей производственной установки. У нас давление во время работы доходило до 20 атмосфер, когда скапливалось большое количество воздуха в системе, нормальное же давление 12—14 атмосфер и поэтому вся аппаратура, как работающая под высоким давлением, прежде всего должна быть тщательно проверена на герметичность до установки на место. Когда мы строго придерживались этих правил, мы не имели никаких неполадок и неприятностей.

К особенностям нашей работы надо отнести то, что до компрессора мы старались держать избыточное давление порядка 0,05 атмосферы, чтобы предохранить систему от проникновения воздуха. Все же воздух в систему попадал всегда, особенно при загрузке реактора, хотя мы и продували реакторы. На протяжении 8—12 часов работы в сутки у нас в нагнетательной системе накапливалось воздуха до 50%, а 50% в конденсирующей системе — это значит увеличение давления в два раза. Поэтому мы от этого воздуха должны были избавляться и периодически продували эту систему, выпуская из нее газ. Рациональнее, конечно, производить продувку непрерывно и это вполне возможно сделать, применив автоматический спуск газа для удаления его из системы.

Следующее требование, которое нам предъявила охрана труда, — это установка деревянных реакторов в кожухе, вентилируемом воздухом. Для высыпания воздуха стоял вентилятор, который отводил воздух наружу. С переходом на металлический реактор эта мера отпадает.

Вот те особенности, с которыми нам пришлось сталкиваться.

Теперь перехожу к вопросу об операциях с жидким сероводородом. Прежде всего, сероводород из сборника нужно слить в баллоны и, так как все это происходит под давлением, то это не такая простая вещь. Для того чтобы из сборника газ пошел в баллон, надо, чтобы температура баллона была ниже температуры сборника, потому что при более низкой температуре будет меньшее давление сероводорода. Раз будет давление в баллоне ниже, чем в сборнике, то газ будет легко переливаться, поэтому мы баллоны перед наполнением освобождали от других газов, откачивая из них воздух, затем пуская туда сероводород и делая еще одну-две откачки. Таким образом производилось сначала удаление воздуха, а затем делалось промывание остатка воздуха сероводородом. При таких условиях сливание сероводорода не представляло затруднений. Этими же правилами мы пользуемся и тогда, когда из больших баллонов приходится переливать газ в мелкие. Если нет возможности откачать воздух, мы просто присоединяем баллон к баллону с сероводородом, впускаем некоторое количество его в пустой баллон, после чего выпускаем смесь сероводорода и воздуха наружу. Проведя такую операцию 3—4 раза, можем спокойно заполнять мелкую тару без всяких затруднений.

Относительно арматуры баллона. Мы пользовались баллоном обычного типа, который применяется для хранения кислорода, отчасти из предосторожности, так как они легко выдерживают давление 250 атмосфер, отчасти потому, что других специальных баллонов не заказывали. Вентиля мы применили те, которые применяются для углекислоты, т. е. бронзовые.

Наши наблюдения показывают, что с прокладками происходят какие-то неприятные явления. Они как-будто в объеме увеличиваются и забивают газовое отверстие. Такое явление было, и в дальнейшем мы вентили будем применять с металлической прокладкой, или имеющиеся у нас вентили Армтреста с металлическим конусным запором.

При работе с жидким сероводородом у нас в свое время встал вопрос об отмеривании небольших доз этого жидкого сероводорода. Отмеривать эти дозы в виде жидкостей очень трудно, поэтому мы решили вести отмеривание газообразного сероводорода, так как объем газообразного сероводорода больше. Было спроектировано несколько типов дозомеров, построенных на этом принципе.

Наши дальнейшие задачи на ближайшее время сводятся к следующему: так как нам придется заняться очисткой сероводорода от примесей, которые увлекаются вместе с газом в виде воды и других газов, первая задача — очистка до компрессора и очистка после компрессора, требующие разработки в каждом отдельном случае.

Второй вопрос, который должен быть подвергнут изучению, — это вопрос адсорбентов, которые бы избирательно поглощали сероводород и затем выделяли. Этим методом широко пользуются при получении углекислоты из дымовых газов, в которых содержание углекислоты всего лишь 8—9%.

Следующий вопрос — это проблема переработки сернистого газа в сероводород. Предпосылки для этой работы имеются и проведение ее в условиях промышленности потребует некоторой дополнительной доработки, потому что чистого сернистого газа 100% мы не имеем.

Один из вопросов — это получение сероводорода из сернистого алюминия, но техника этого вопроса требует также дальнейшей работы.

Так как наша установка работала всего лишь два месяца, то необходимо продолжать работу по изучению действия жидкого сероводорода на металлы и, в особенности, на прокладки.

Этот вопрос требует длительного наблюдения и длительного изучения. Первые шаги и наблюдения совершенно не дают гарантии, что можно в дальнейшем что-либо предпринять с полной уверенностью.

Наши наблюдения никакого заметного коррозийного действия жидкого сероводорода на металлы и баллоны не обнаружили. Получается в баллонах лишь налет сернистого железа и попутно серы.

Таким образом, возможно работать с теми баллонами, которые имеются у нас для кислорода и углекислоты, а в установках на основании нашего опыта можно применять обычные материалы, без каких-либо больших дефектов в работе.

Самая несложность этого дела, несложность сжижения, говорит о том, что освоение сжижения сероводорода не представит никаких затруднений.

В заключение — несколько слов о перспективах получения сероводорода в ближайшем будущем для применения его в производстве. У промышленности разработан целый ряд тем, как получить сероводород. Все это сделано в лабораторном масштабе и кое-что начинает делаться в полузаводском масштабе. Допустим, что к 1936 г. будет разработан и проверен метод получения сероводорода; затем надо построить установку. Значит пройдет еще полгода-год, и, в конце-концов, сероводород мы будем иметь в конце 1936 г.

На сегодняшний день мы имеем разработанную установку в Ростове, которую демонтировали, и для того, чтобы снова пустить, ее нужно смонтировать и потратить на это три недели или месяц. Причем эта установка в лучшем случае будет давать всего 6—8 тонн в месяц жидкого сероводорода.

Что касается получения сероводорода от промышленности, пока что делаются предварительные опыты, причем никто не знает, что из этих опы-

тов получится. Если выйдет, то через два месяца можно наладить производство.

Получение сернистого алюминия: в лабораторном масштабе разработано, но надо это дело проверить в полузаводском масштабе на печи 250 киловатт, причем оказывается, что печь стоит в Кичкасе, а пирит находится на Урале и надо везти его с одного конца Союза на другой. Она будет давать только полтонны сернистого алюминия или шлака в сутки. Раньше июля — августа мы шлак в достаточном количестве не будем иметь и сусниковая кампания будет им не обеспечена. Остается одна небольшая установка жидкого сероводорода, на которой можно сейчас работать, но к которой нужно подвезти сырье.

Более или менее рационально пустить, хотя бы временно, эту установку в Ростове с тем, чтобы начать подготовлять все для переноса этой установки в Константиновскую.

Нам взамен готовых газов предлагаются переносные аппараты и завод сероводорода на колесах. Но с такими аппаратами не представляется возможности работать, потому что мы имеем на килограмм жидкого сероводорода в 20 раз больше сырья по весу.

Что же касается передвижного завода на колесах, то здесь встретится целый ряд затруднений. Этот способ в исключительных случаях можно применять вблизи железной дороги, но для этого потребуется и технический персонал и наблюдение за этим делом и целый ряд других обстоятельств, так как обслуживание такого подвижного завода будет далеко не просто.

---

## SUMMARY

The author estimates the problem of metal corrosion by liquid H<sub>2</sub>S and gives a detailed account on the technological processes of the production of the liquid H<sub>2</sub>S, worked up and applied by him under the semi-factory conditions in Rostow (on Don).

The successive operations with the liquid gas are described as well as its pouring out in drums. The next questions taken in view for the nearest future are: to free the gas from admixtures, study the adsorbents, work the sulphurous gas into H<sub>2</sub>S and some others.

---

## Перспективы промышленного производства сероводорода для сельского хозяйства

### The outlooks of industrial production of hydrogen sulphide for agriculture

В отношении сероводорода мы должны констатировать одно из явлений, которыми не бедна наша хозяйственная практика последних лет, — когда потребность быстрыми шагами растет, а промышленность не готова к снабжению и может сознаться в своей неготовности.

История сероводорода последних лет объясняет положение.

Не только сероводород, содержащийся в отбросах различных предприятий, различных отраслей промышленности в значительных количествах, но даже те источники, которые имеются в ресурсах нашей химической промышленности, в 1930 г. не предполагалось утилизировать. Причина этого — отсутствие конкретного спроса со стороны промышленности и сельского хозяйства на сероводород. И поэтому сероводород этих источников перерабатывался на серу сжиганием в печах Клауса. Эта сера, весьма высокосортная, возвращается в процесс производства сероуглерода и, таким образом, не пропадает. Сероводород промышленности хлорбария был в некотором техническом безнадзорье, поэтому долго не удавалось не только его утилизировать, но и удачно обезвредить. Попыткой к его обезвреживанию явилась организация выработки из него сульфидата натрия. Установки для этой цели очень далеки от технического совершенства, продукт низкокачественный, использование сероводорода незначительно, и большая часть его не используется.

В 1931 г. появляется потребность в сероводороде для некоторых промышленных целей. Главхимпром ставит перед научно-исследовательскими институтами проблему сероводорода в надлежащей широте. Уральский институт УНИХИМ получает задание проработать весь литературный материал по сероводороду для использования при дальнейшей работе в экспериментальном направлении. ГИПХ получил задание провести срочную экспериментальную проработку наиболее реальных методов получения сероводорода. Один из институтов Академии Наук одновременно с работами ГИПХ проработал метод получения хлористого бария и, в виде отброса, сернистого водорода, окиси магния и других продуктов. Важность положения с сероводородом, которая принудила Аз.-Черн. СТАЗРА привлечь к работе несколько беспланово, хотя с конкретным успехом в части производственной, Главалюминий и МосНИИС-алюминий, вызывала необходимость поставить ряд исследований по линии ГИПХа. В результате мы сегодня имеем целый ряд конкретных, правда, весьма разрозненных, результатов.

Сегодня, благодаря инициативе этой конференции, вся работа по сероводороду стала известной и теперь она должна быть сконцентрирована в одних руках и именно в Главхимпроме. Другие главки должны работать в полной увязке с Главхимпромом.

В результате задания Главхимпрома ГИПХ приступил к разработке методов, построенных на утилизации сульфида кальция — метода Чанса и метода Шефнера. Проработка их была широко проведена в 1932—1933 гг. и привела к определенным результатам. По методу Шефнера (обработка сульфидбария хлористым магнием) заслуга ГИПХа в том, что вместо сернистого кальция он сразу поставил свою работу на сернистом барии. Метод этот состоит в том, что раствор сернистого бария обрабатывается раствором хлористого магния и в результате этого процесса мы имеем три ценных продукта: хлористый барий, гидрат окиси магния и сероводород. Этот метод был проверен на полузаводской установке, причем концентрация сероводорода получалась в пределах 90%. Обнаружена чрезвычайно сильная коррозия железной аппаратуры растворами хлорирования. Вопрос отмыки осадков гидрата окиси магния на полузаводской установке оказался весьма трудным.

Одновременно был проверен метод Чанса, который состоит в том, что замешанная с водой пульпа сернистого кальция обрабатывается углекислым газом. Вместо сернистого кальция ГИПХ применил сернистый барий, что дает большие преимущества. Однако, основные моменты, которые были установлены этой работой, не могут рекомендовать метод Чанса, как эффективный для получения сероводорода.

Полузаводские опыты показали, что коррозия, которая наблюдается, идет только за счет влажного сероводорода.

Эти работы по ряду причин не были реализованы промышленностью. Очевидно это надо объяснить тем, что в то время спрос на сероводород не был со стороны промышленности достаточно реальным.

Далее, в 1933/34 г. Институт, работая в направлении переработки естественного сульфата на суду, применил метод, который дает в отходе сероводород. Метод этот состоит из двух самостоятельных методов: сульфидно-карбонизационный и сульфидно-бикарбонативный. Оба метода исходят из сернистого натрия.

Сернистый натрий выщелачивается и щелок обрабатывается углекислотой.

Если этот процесс вести при температурах 110—113°, то мы имеем направление реакции до соды; ход реакции очень быстрый и получается в отходе довольно концентрированный сероводород. Однако, карбонизационным методом, работая даже на 100% угольной кислоте, что в условиях масштабов судовой промышленности нежизненно, можно получать сероводород в концентрации не больше 70%.

Второй метод состоит в том, что из содового раствора получается бикарбонат натрия. Этот бикарбонат натрия, как носитель угольной кислоты, смешивается с раствором сернистого натрия и при кипячении идет разложение бикарбоната с выделением  $\text{CO}_2$ , которая действует на сульфид и дает соду с выделением при этом сероводорода.

В наших опытах мы получали сероводород 95—97%, — концентрация, близкая к необходимой, чтобы направлять газ на сжижение.

Вот результаты научно-исследовательских работ, проведенных в системе Главхимпрома на сегодняшний день. Если их экономическая сторона окончательно неясна, они все же дают некоторые указания на путь, по которому не трудно идти по линии промышленности сероводорода.

Сейчас для удовлетворения неотложных запросов со стороны сельского хозяйства Главхимпром приступает к следующим мероприятиям.

Главхимпром считает главным и реальным путем получения сероводорода в ближайшее время использование отходов сероуглеродных и хлорбариевых заводов, уже имеющихся в системе Главхимпрома.

Однако, вследствие недостаточной налаженности процесса, в 1935 г. снабжение потребителей сжиженным сероводородом на базе этих заводов по линии

Главхимпрома не может быть осуществлено. Выход товарного сероводорода здесь может иметь место только в 1936 г.

Учитывая же реальные запросы Наркомзема, Главхимпром наметил ряд мероприятий, которые рассматриваются лишь как выход из сегодняшнего положения.

В основном эти работы на основе консультации, полученной в Москве от НИУИФ, направлены в сторону конструирования легких переносных и стационарных установок для получения сероводорода непосредственно в полевых и производственных сельскохозяйственных условиях. Разработка конструкций должна быть закончена к 1 мая 1935 г., после чего опытный завод и мастерские должны в течение месяца изготовить самые аппараты: пять малых переносных и один крупный.

В качестве одной из работ включено изыскание методов приготовления твердых и жидкых материалов, которые обладали бы способностью в естественных условиях быстро выделять сероводород.

Работы второй очереди это: технико-экономическая проработка всех источников и возможностей получения сероводорода для выбора правильного пути его утилизации и разработка оптимальной и наиболее рациональной схемы очистки, осушки и компрессирования сероводорода различных источников. Эти работы намечено к концу года закончить. Вот что на сегодняшний день поручено разработать нашему Институту.

Дальше Главхимпром намечает работу по утилизации отбросочного сероводорода, сероуглеродного и хлорбариевого. Оформления этих работ следует ожидать по окончании работ первой очереди. И, наконец, в последнюю группу войдут мероприятия в отношении дальнейших перспектив промышленности сероводорода: утилизация сероводорода всех заводов, которые находятся в системе Главхимпрома, затем утилизация сероводорода различных производств по многим отраслям промышленности, как-то: газогенераторных установок, коксохимических заводов. И дальше вопрос специального получения сероводорода по совершенно новым путям, в частности, например, утилизация серы и доменных шлаков в виде сероводорода.

Можно также иметь в виду новый метод обработки сульфидных руд тяжелых металлов по предложению Маковецкого в Свердловске, при котором удается природный сульфид непосредственно растворить в серной кислоте с выделением сероводорода. Этот интересный комбинированный метод требует, однако, еще солидной проработки.

Таким образом, в итоге можно сделать следующие выводы: во-первых, отметить неподготовленность химической промышленности для постановки производства в 1935 г. и отсутствие координации в работах по сероводороду различных отраслей промышленности. Необходимо далее указать, что наиболее реальным и скорым источником сероводорода в химической промышленности являются отходы сероуглеродных и хлористобаривых заводов. Еще более первоочередным мероприятием является организация регулярного производства сернисто-алюминиевого шлака. Сероводород должен быть включен в общую работу по линии Главхимпрома.

Далее следует отметить в постановлении необходимость технико-экономического быстрого и глубокого изучения всех ресурсов сероводорода в стране. Конференция должна также констатировать, что ряд важнейших и неотложных работ по линии химпромышленности финансированием не обеспечены, в том числе, например, работы по сероуглеродному и хлорбариевому сероводороду. Следует указать на необходимость концентрации сероводородного вопроса полностью в руках Главхимпрома с привлечением главков, которые в своей технологии сталкиваются с получением сероводорода.

## SUMMARY

A short account is given on the history of H<sub>2</sub>S production for recent years. The methods tested by Shefner and Chance were not put into practice for many reasons. The method of H<sub>2</sub>S production by means of lixiviating sulphurous sodium and working up the lye (lixivium) by carbonic acid when the natural sulfate was worked into soda, was put forward by the Institute of Applied Chemistry. This method gave H<sub>2</sub>S of 95—97% strength under the experiment. At present the most prospective and actual is H<sub>2</sub>S production from the waste of Carbon disulphide and Chlorbarium industry, but then H<sub>2</sub>S might be put on the market at best in 1936. In order to meet the present H<sub>2</sub>S requirements of agriculture some measures have been projected by the Chief Chemical Industry Office such as the construction of a stationary and portable apparatus for the production of H<sub>2</sub>S from sulfurous sodium at the works themselves and finding out methods for the preparation of solid and liquid substances, discharging H<sub>2</sub>S under natural conditions. Technico-economic work on the possibilities of obtaining H<sub>2</sub>S, the utilization of waste H<sub>2</sub>S and so on, are planned for the future.

## **Постановление Всесоюзного совещания по применению сероводородного метода защиты растений по докладам тт. Архангельского, Взорова, Квашиной, Крыловой, Кияшко и Цитовича**

Заслушав и обсудив доклады доктора Н. Н. Архангельского (Аз.-Черн. СТАЗРА) — „Состояние и перспективы сероводородного метода в деле защиты растений“; доцента В. И. Взорова (Аз.-Черн. СТАЗРА) — „Бактерицидные свойства сероводорода“; старшего научного сотрудника Е. С. Квашиной (Аз.-Черн. СТАЗРА) — „Фунгисидные свойства сероводорода“; старшего научного сотрудника Крыловой (Аз.-Черн. СТАЗРА) — „Сероводород как зооцид“; ст. научного сотрудника П. И. Кияшко (ВИЗРА) — „Сероводород как фумигант для растений и семян“, и проф. Цитовича (Ростовский медицинский институт) — „Опыт кормления животных фуражом, газированным сероводородом и хлорпикрином“, постановили:

1. Отметить, что в итоге разностороннего испытания на разнообразных сельскохозяйственных вредителях и болезнях сжиженного сероводорода и шлаков сернистого алюминия Аз.-Черн. СТАЗРА с полной очевидностью установила высокую эффективность этих препаратов в борьбе со следующими объектами: а) зерновым клешом и другими амбарными вредителями в дезинсекционных камерах, элеваторах, зерновых бунтах, укрываемых прорезиненными брезентами. Все эти работы осуществимы в течение круглого года независимо от температурных условий; б) с сусликами и мышевидными грызунами — в поле и амбара; в) с вредителями и болезнями запасов путем обеззараживания зернохранилищ и тары.

2. Этими же работами выяснены вполне перспективные возможности применения сероводорода и шлаков для борьбы с твердой головней пшеницы и ячменя, пыльной головней проса и овса, бактериозами пшеницы, плесневиками бобовых и зерновых культур, гоммозом хлопчатника, бактериальными и грибными гнилями овощей, фузариозом и гельминтоспориозами пшениц и ячменей, альтернариозами капусты и лаллеманции.

3. Лабораторными испытаниями намечаются возможности применения сероводорода и шлаков для борьбы с самонагревом и порчей зерна, вызываемых микроорганизмами.

4. Ориентировочные опыты опыливания густого травостоя шлаками дали высокую смертность ивовых листоедов и тлей, что намечает возможность применения этого способа борьбы с вредителями, ведущими скученный образ жизни в замкнутой растительности (гусеницы лугового мотылька, личинки пьявиц, люцерновый слоник), в особенности на неосвоенных землях, являющихся очагами многих вредителей.

5. Исследования Аз.-Черн. СТАЗРА и ряд литературных данных (Андреевский, Робертсон, Миллер, Марчи и др.) показывают, что выше

указанные виды применения далеко не исчерпывают перспектив сероводородного метода, который, несомненно, может дать положительные результаты в области стерилизации почвы, карантина, прерыва покоя клубней картофеля в целях его использования на семена в тот же год, в котором они были получены, ускорения процесса яровизации семян, в санитарно-дезинфекционной практике, в кожевенной промышленности для обеззараживания кожсырья от сибирской язвы и кожедов, по борьбе с вредителями шерсти, стройматериалов, волокнистых веществ и т. д.

6. Совещание отмечает, что сероводородный метод дает оперативной практике такие новые возможности, как сочетание в одной операции ряда мероприятий (одновременная борьба с насекомыми, болезнями и грызунами в зернохранилищах при проведении одной операции газирования и т. д., борьба с сусликами и их эктопаразитами, разносчиками эпизоотий).

Применение сжиженного сероводорода позволяет вести борьбу с амбарными вредителями в течение круглого года, независимо от температуры и высоты зерновой насыпи при сравнительно слабой зависимости от степени изоляции газируемых объектов.

7. Совещание отмечает особо большую перспективность сероводородного метода, имея в виду широкие возможности и доступность источников получения сернистых шлаков и сероводорода по сравнению с такими дефицитными материалами, как медь, мышьяки, ртуть и другие химикаты, широко применяемые в настоящее время оперативной практикой в борьбе с сельскохозяйственными вредителями и болезнями.

8. Совещание отмечает, что в настоящее время основным препятствием в продвижении сероводородного метода в производственную практику является отсутствие достаточного количества сжиженного сероводорода и шлаков сернистого алюминия в количествах, необходимых для обеспечения дальнейшего развертывания научно-исследовательских работ и постановки широких производственных опытов.

9. Отмечая наличие ряда недоработок в вопросах широкого применения сероводорода в оперативной практике, Совещание считает необходимым в течение ближайших трех-четырех месяцев разработать следующие вопросы:

а) изучение влияния сероводорода на сроки использования зернопродуктов для фуражных и хлебопекарных целей при разных степенях дегазированности, проветренности зерна и разработка способов ускорения его легазации;

б) усовершенствование приемов газации разнотипных хранилищ и разработка справочной таблицы вариирования дозировок и экспозиций в связи с колебаниями температур, влажности и особенностями культур;

в) проверка влияния обеззараживания семенного материала от головневых и других болезней на всхожесть различных культур, поскольку предварительные испытания показали, что хотя для большинства культур сероводород безразличен или даже влияет в сторону повышения всхожести и прорастания, однако, некоторые сорта показали снижение всхожести. (Яровая пшеница гордеиформе — от 2 до 8%, овес местный Севкавказа — до 4%, подсолнечник Саратовский № 169 — от 2 до 4% и др.);

г) выяснение влияния кормления обеззараженным сероводородом фуражом различных сельхозживотных.

10. Проблема сероводорода захватывает такой широкий круг вопросов, который требует включения огромного количества научно-исследовательских учреждений Советского Союза в разработку разного рода вопросов, связанных с его применением в различных областях народного хозяйства и охраной безопасности при производстве и применении.

Совещание одобряет прилагаемый проект плана научно-исследовательских работ и просит Наркомзем Союза, Наркомтяжпром, Комзаг Совнаркома, Нарком-

здрав, по согласованию с другими наркоматами, этот план утвердить и распределить задания между соответствующими институтами с выделением на эти цели необходимых ассигнований.

11. Конференция отмечает, что продуктивному развертыванию широкой исследовательской работы по сероводородному методу препятствуют следующие обстоятельства:

- а) медленное налаживание промышленностью заготовок сжиженного газа и сернистого шлака, могущее лишить научно-исследовательские институты возможности своевременно получить химикаты для исследований;
- б) нестандартность этих материалов;
- в) чрезмерно короткие сроки, установленные для пользования баллонами (год, обозначенный на клейме);
- г) затруднения со стороны переброски газов и шлаков по почте и багажом;
- д) сложность в получении подопытных материалов (зерно, животные и т. д.);
- е) исключительная малочисленность в институтах исследовательских кадров, имеющих опыт экспериментирования по газовому методу;
- ж) необорудованность институтов специфическими приборами, необходимыми для токсикологических, биохимических и других исследований по сероводороду;
- з) целый ряд других трудностей, которые, несмотря на крайнюю перспективность и широкие возможности применения сероводорода, стоят на пути его изучения и использования.

Исходя из этого, Совещание считает совершенно необходимым и своевременным немедленное создание авторитетной межведомственной комиссии из представителей Наркомзема, Наркомтяжпрома, Комзаг Совнаркома, Наркомздрава, ВАСХНИЛ и ряда других заинтересованных наркоматов и ведомств с задачами организации содействия и помощи в деле изучения производства и внедрения в народное хозяйство сероводорода.

Просить Наркома Земледелия — тов. Чернова, Наркома тяжелой промышленности — тов. Орджоникидзе, председателя Комзаг. Совнаркома, тов. Клейнера и председателя Аз.-Черн. Крайисполкома тов. Ларина обеспечить быстрейшую организацию настоящей комиссии.

12. Совещание считает, что огромные задачи, возложенные на Аз.-Черн. СТАЗРА по общему методическому руководству и консультации всей работы по организации научных исследований по сероводородной проблеме по Советскому Союзу требуют значительного расширения и повышения квалификации кадров станций, дополнительного оборудования ее лабораторий и увеличения ассигнований на исследовательские работы, — в соответствии с этим просит Наркома Земледелия Союза ССР тов. Чернова и президиум ВАСХНИЛ о срочном разрешении этих вопросов.

13. Просить Наркомзем Союза и президиум ВАСХНИЛ поставить вопрос о сероводороде в ЦК ВКП(б) и СНК Союза.

## **Постановление Всесоюзного Совещания по применению сероводородного метода защиты растений по докладам тт. Островского, Хазанова, Беляева, Черток, Ионина**

Заслушав и обсудив доклады представителя Главхимпрома инженера ГИПХа т. Островского — „Перспективы промышленного производства сероводорода для сельского хозяйства“, представителя Главалюминия т. Хазанова — „Перспективы производства шлаков сернистого алюминия и сероводорода на основе алюминиевого производства“; инженера Мосниисалюминий т. Беляева — „Результаты опытных работ по получению шлаков сернистого алюминия для борьбы с вредителями сельского хозяйства“; инженера Черток — Институт Галургии — „Методы комбинированного производства сероводорода, хлорбария и др. продуктов на базе естественных магниевых рассолов“ и инженера Аз.-Черн. СТАЗРА Ионина — „Опыт промышленного производства сжиженного сероводорода“, Совещание постановляет:

1. Признать, что работами Азово-Черноморского филиала Всесоюзного Института Защиты Растений возможность сжижения сероводорода в промышленных масштабах, несмотря на отсутствие по этому вопросу в практике и литературе необходимых технических данных, практически осуществлена.

Запроектированная для этих целей установка, несмотря на непродолжительность ее работы, дала возможность накопить первоначальный опыт, могущий послужить основой для дальнейшего разрешения задачи сжижения сероводорода в более крупных промышленных масштабах.

2. Отметить, что для массовых заготовок сероводорода в целях его сжижения в разнообразных отраслях советской промышленности и в разных районах Союза имеются неограниченные источники и возможности, позволяющие сжижать имеющийся сероводород без организации специальных заводов.

Однако, в зависимости от вида основной продукции, в каждом производстве имеются различные и специфические примеси, засоряющие сероводород, очистка от которых потребует предварительной исследовательской проработки для практического использования в заводских условиях.

3. Совещание отмечает продуктивную работу, выполненную Мосниисалюминием по выплавке шлаков с содержанием сульфида алюминия в 50% и выше в заводских условиях.

Результаты этой работы уже сейчас могут быть использованы в сельскохозяйственных целях, а по расширении и накоплении большего промышленного опыта могут быть использованы также и для металлургических целей.

Форсирование этих работ требует неотложного внимания, тем более, что сырье для шлаков, содержащих сульфид алюминия, является дешевым и

недефицитным в Союзе, а для сельскохозяйственных целей могут быть использованы даже низкосортные бокситы, ненужные алюминиевой промышленности.

4. Учитывая, что работами Аз.-Черн. СТАЗРА уже установлена эффективность сероводорода и сернистых шлаков в зерновом деле для борьбы с клещами и грибными болезнями, а также по борьбе с сусликами и, принимая во внимание, что из этих работ и имеющихся литературных данных намечаются широкие перспективы использования сероводорода в ряде других мероприятий по защите растений, а также других областей как сельского хозяйства, так и здравоохранения, Конференция считает своевременным обратить внимание Главхимпрома на необходимость проведения работ для подготовки к полному удовлетворению предстоящих запросов на сероводород и шлаки, тем более, что эти вещества смогут в значительной мере заменить такие остродефицитные препараты как мышьяк, медь, ртуть, формалин и другие.

5. Из массовых промышленных источников сероводорода в настоящее время пригодны для сжижения без необходимости предварительной и длительной исследовательской проработки выходы сероводорода в хлорбариевом производстве, где без сложных переделок имеющаяся заводская аппаратура даст возможность наладить производство сероводорода в количестве, достаточном для удовлетворения существующих потребностей сельского хозяйства.

6. Важнейшими источниками промышленных заготовок сероводорода, требующими немедленного изучения, являются: сероуглеродные заводы, использование отходов содового опытного завода, вступающего в строй в 1935 г., газогенераторные установки, сланцевые перегонные заводы, коксовые газы и светильный газ, а также переработка кислых гудронов нефтяной промышленности, газы цветной металлургии, сульфидно-цинковые руды по методу Маковецкого, продувка паром доменных шлаков и шлаков, содержащих сульфид алюминия.

Кроме того, Совещание считает заслуживающим внимания организацию комплексного производства сероводорода, хлорбария и других продуктов на базе естественных хлормагниевых рассолов по методу, разработанному Институтом Галургии, которую желательно реализовать в 1936 г. в масштабе опытно-промышленной установки с условием предварительной проверки Институтом переработки гидрата магния на промышленной аппаратуре.

7. Обратить внимание Главхимпрома на неудовлетворительное состояние работ, проводимых сероуглеродным заводом по подготовке сжижения сероводорода из отходов производства (схема установки составлена неудачно, вопросы очистки газа от специфических примесей сероуглеродного производства не закончены разработкой).

Просить Главхимпром о привлечении к разработке вопросов очистки газа ГИПХа и консультации по вопросам конструирования аппаратуры — Аз.-Черн. СТАЗРА (инженера Ионина).

8. Исходя из потребностей на 1935 г. в сжиженном сероводороде до 200 тонн (в том числе на весенний период до 20 апреля 120 тонн), поставить перед Наркомом Тяжелой промышленности тов. Орджоникидзе и начальником Главхимпрома тов. Ротайчак вопрос, чтобы впредь до организации планового развертывания промышленного производства приступить к заготовке сероводорода уже освоенным способом (растворением сернистого натра в кислотах), рассматривая его как временную меру. Для этого необходимо немедленно пустить временно заксерированную опытную установку в Ростове н/Д., обеспечив её необходимым сырьем и материалами, а также техническим персоналом. До конца 1935 г. эта установка должна дать свыше 50 тонн сжиженного газа.

Кроме того, просить Главхимпром на своих заводах организовать производство сжиженного сероводорода из шлаков сернистого натра, приме-

нив для этого производства конструктивный и технический опыт Аз.-Черн. СТАЗРА.

9. Принимая потребность на 1935 г. в сернистых шлаках выше 600 тонн (в том числе 500 тонн к 1 мая), просить Главалюминий закрепить на 1935 г. для этих целей выделенную опытную пекь,ющую дать до 100 тонн шлаков.

Вместе с тем просить Главхимпром организовать производство шлаков сульфида алюминия по достаточно освоенному методу Мосниисалюминия и под руководством последнего на одном из действующих предприятий, используя для этой цели подходящие электропечи, имеющиеся на заводах ГИПХа МООС и др., а также в системах других главков (Главалюминий, ГУМП).

10. В качестве временного выхода из положения,ющего обеспечить обеззараживание пустых помещений, подпольных пространств и территорий, Совещание одобряет предпринятые ВО Заготзерно и Главхимпромом работы по конструированию опытного передвижного приспособления для получения сероводорода из сернистого натра и кислоты на месте его применения. Конструирование ранцевых аппаратов для получения сероводорода применительно к борьбе с сусликами Совещание считает неперспективным.

11. В виду обширного комплекса вопросов, возникающих в настоящий момент по проблеме сероводорода, охватывающей целый ряд отраслей промышленности не только в части производства этого газа, но и возможного его потребления самой промышленностью, как сырья или полуфабриката, просить Главхимпром в ближайшее время созвать совещание с приглашением на него представителей организаций, соприкасающихся с сероводородной проблемой.

12. Ввиду новизны товарного обращения сжиженного сероводорода, просить Главхимпром провести через соответствующие организации стандартизацию сероводородных баллонов для различных целей и поставить на пересмотр целесообразность установленного ВЦСПС порядка, предусматривающего ежегодное испытание баллонов.

Вместе с тем просить Главхимпром озаботиться размещением заказов на необходимое количество баллонов в соответствии с теми стандартами, которые будут установлены для сероводородных баллонов.

Просить Аз.-Черн. СТАЗРА составить проект технических условий для стандартизации баллонов.

13. В порядке временной меры считать возможным использование под сероводород имеющихся в настоящее время на рынке нестандартных кислородных баллонов.

14. Считать необходимым согласование в НКПС и других директивных организациях вопроса о включении сжиженного сероводорода в баллонах и шлаков сернистого алюминия в железных барабанах в общую номенклатуру грузов, перевозимых по ж. д. и водному транспорту в соответствии с правилами, установленными для перевозки подобных грузов.

15. Учитывая ядовитость и огнеопасность сероводорода и сернистых шлаков, а также новизну их производства и применения, просить Институт Охраны Труда, Промышленной Санитарии и Гигиены разработать хотя бы временную техническую инструкцию по хранению, испытанию и транспортировке этих веществ для проведения через соответствующие инстанции.

16. Исходя из всех материалов,ложенных на Конференции, считать необходимым организацию развернутых научно-исследовательских работ по вопросам, связанным с технологией и организацией производства сжиженного сероводорода, с привлечением к разработке этих вопросов главнейших исследовательских организаций системы Наркомтяжпрома.

17. Просить Наркомтяжпром и Главхимпром об изыскании кредитов для финансирования тематики, перечисленной в прилагаемом к настоящему постановлению списке и распределить отдельные задания тематического плана по институтам.

18. Обратиться от имени Конференции к включенными в план исследовательским организациям с просьбой о срочном составлении необходимых смет на разработку заданий с указанием на желательность, при наличии к тому возможности, приступить к подготовительным исследованиям за счет оборотных средств институтов.

## План исследовательских работ по применению сероводорода в сельском хозяйстве на 1935 г.

### I. Общие теоретические и методические вопросы

1. Изучение физиологической сущности действия сероводорода на организм вредителей и возбудителей болезней растений (ВИЗРа, МГУ, ЛИНБОВ).
2. Изучение влияния сероводорода на биохимический комплекс газированного зерна различных культур в связи с оценкой их семенных, продовольственных и фуражных качеств.
3. Изучение хода биохимических процессов в семенах комбайнированных и убранных без отлежки в поле и хранимых в атмосфере слабых концентраций сероводорода (Центральная лаборатория, ГИПХ, Аз.-Черн. Мукомольно-Зерновой Институт).
4. Влияние сероводорода на прохождение стадии развития растения применительно к задачам яровизации (ВИР, Одесский Институт Селекции, Аз.-Черн. СТАЗРА).
5. Разработка методов качественного и количественного определения сероводорода в зернопродуктах различных культур (ВИР, Аз.-Черн. СТАЗРА).
6. Применение сероводорода для прерывания покоя картофеля в целях использования в качестве семенного материала для второго урожая и как стимулятор роста в этой урожайности (Институт Картофельного Хозяйства, ВИР).
7. Изучение статической и динамической сорбционной емкости различных типов почв в отношении сероводорода.
8. Изучение показателей тканевого дыхания при воздействии сероводорода на животные организмы (Институт Промсанитарии и Гигиены).

### II. Вопросы, связанные с техникой применения сероводорода

1. Сравнительные испытания восприимчивости к сероводороду семян основных культур и стандартных сортов (Аз.-Черн. СТАЗРА, ВИР).
2. Сравнительное испытание восприимчивости к сероводороду ведущих культур в разных фазах их вегетации применительно к задачам фумигации растений в условиях изоляции (камеры, палатки, парники) и опыливания шлаками сомкнутого травостоя (ВИЗРа, Аз.-Черн. СТАЗРА, ЮПИ, Институт Субтропиков, Институт Чая, ВИР, Институт Овощного Хозяйства).
3. Выявление сроков самопроветривания зерна в различных условиях и разработка способов, содействующих расширению, ускорению дегазации продовольственных и фуражных культур (Аз.-Черн. СТАЗРА, НИИЗ, Комзаг СНК, Аз.-Черн. Мукомольный Зерновой Институт, лаборатория ЦС ОсоАвиахима).
4. Изучение влияния сероводорода на сроки использования зернопродуктов для фуражных и хлебопекарных целей при разной степени дегазирован-

ности зерна (Аз.-Черн. СТАЗРА, Аз.-Черн. Мукомольный Зерновой Институт, Ростовский Мединститут, НИИЗ, Комзаг СНК и Институт Хлебопечения Пищепрома).

5. Разработка хлебопекарных приемов ослабления угнетаемости дрожжей невыветрившимся сероводородом, вытесняемым из теста в процессе его подкисла (Центральная лаборатория ГХИ, Ростовский Мукомольный Зерновой Институт, Институт Хлебопечения Пищепрома).

6. Усовершенствование приемов газации разнотипных зернохранилищ (Аз.-Черн. СТАЗРА, Украинский НИИЗ, лаборатория ЦС Осоавиахима и лаборатория ГХИ).

7. Разработка подвижной справочной шкалы газировки и экспозиция сероводорода для различных температур в разнохарактерных условиях хранения и для различных культур (Аз.-Черн. СТАЗРА, лаборатория ЦС Осоавиахима, Украинский НИИЗ).

8. Выявление эффективных дозировок сернистых шлаков в связи с метеорологическими условиями, физико-химическими особенностями почвы, степенью размоля шлаков и различной техникой их применения (Аз.-Черн. СТАЗРА, СТАЗРА ЦЧО, УНИЗРа, лаборатория экспедиции по борьбе с грызунами).

9. Производственное испытание предпосевного проправливания семян в весеннюю и осеннюю кампанию и оценка эффективности проправливания больших партий в обстановке хранения зерна (Аз.-Черн. СТАЗРА, ВИЗРа, ВИЗХ, ЗакНИХИ, Ср.-Аз. НИХИ, ВНИОХ, ГрузСТАЗРА, ЛенСТАЗРА, СТАЗРА ЦЧО).

### III. Испытание сероводорода на новых объектах

1. Пыльная головня пшеницы, болезни семян огородных культур, болезни хранения лука и картофеля, бактериоз риса и бобовых, вредители рассады в парниках, вредная щитовка (Аз.-Черн. СТАЗРА).

2. Корнееды, вопрос проправливания свекловичных семян, ризоктониоз, заразиха, кагатная гниль, стерилизация почвы (ВНИИСП, ВНИС).

3. Вилт, стерилизация почвы (ЗакНИХИ).

4. Болезни хранения овощей и болезни овощных семян (Институт Овощного Хозяйства).

5. Фузариоз льна, бактериоз льна (Институт Льна).

6. Болезни хранения продовольственного и семенного картофеля.

7. Фузариоз и сапрофиты початков в условиях хранения (Украинский Институт Зернового Хозяйства).

8. Вирусные болезни (Институт Зернобобовых Культур, УНИЗР, Институт Табака, ИКХ).

9. Обеззараживание приствальной почвенной зоны, — яблоневая моль, вишневый пилильщик тли (ЮПИ).

10. Филлоксера и другие почвенные вредители, мильдью, оидиум, антракноз, дезинфекция саженцев (Анапский Институт Виноградарства и Виноделия).

11. Пластинчатоусые в песчаных почвах (Украинский Институт Лесного Хозяйства).

12. Нематоды (Институт Каучука и Гуттаперчи, ВНИС).

13. Рябуха и болезни рассады табака (Институт Табака).

14. Вредители и болезни древесины (ВИЗРа, Лесотехническая Академия).

15. Паутинный клещик на хлопке (Ср.-Аз. НИХИ).

16. Вредители сухофруктов и болезни хранения плодов (Плодово-Ягодный Институт Наркомвноторга, Ходжент).

17. Вредители и болезни кожсыря.

18. Вредители и болезни животноводства, вшивость, чесоточный клещ (Зоомузей Академии Наук, Новочеркасский Зоотехнический Институт).
19. Эктопаразиты грызунов (Ставропольский Институт Микробиологии).

#### IV. Технологические вопросы

1. Изучение физико-химических свойств сжиженного сероводорода и сернистых шлаков применительно к задачам их хранения и использования в разнообразных условиях (ГИПХ, НИИФ, МосНИИСалюминий).
2. Изыскание промышленных путей к организации производства препаратов, выделяющих сероводород под влиянием влаги воздуха (ГИПХ, НИУИФ).
3. Разработка путей повышения техники безопасности сероводородного метода в отношении огня и здоровья (сигнализирующие примеси, количественные индикаторы, прибавка инертных газов) (ГИПХ).

## **Список участвовавших на Всесоюзной Конференции по применению сероводородного метода в защите растений 18—20 марта 1935 г. в Ростове н/Д**

### **Президиум**

Зеленухин И. А. Директор ВИЗРа.  
Макринов А. Н. Уч. секр. секц. защ. раст ВАСХНИЛ.  
Дашкевич Б. Н. Зав. хим. сектором ВИЗРа.  
Манчев В. П. Зав. отд. инсекто-фунгисид НИУИФ.  
Архангельский Н. Н. Научный директор АЧИЗР.  
Прокошев С. М. Учен. спец. ВИР.  
Хазанов Е. И. Нач. Ин-та Мосниисалюминий.  
Федосеев И. Ф. Нач. Карант. Управл. НКЗСССР.

### **Участники**

Учакин Зам. пред. КИКа АЧКИК.  
Взоров В. И. Зав. лаб. АЧИЗР.  
Квашнина Е. С. Ст. научн. сотр. АЧИЗР.  
Крылова К. Т. Научн. сотр. ВИЗР (АЧИЗР).  
Ионин Н. А. Ст. научн. сотр. АЧИЗР.  
Островский И. Н. Научн. сотр. Главхимпром и ГИПХ.  
Черток А. И. Руководит. группы Всес. ин-т Галлургии.  
Кияшко П. И. Ст. научн. сотр. ВИЗР.  
Цитович И. С. Проф. Мединститута.  
Беляев А. И. Научн. сотр. Мосниисалюминий..  
Наумов И. В. Ст. спец. Главхлопупр НКЗ СССР.  
Никифоров А. М. Ст. спец. Главльноконупр НКЗ СССР.  
Воскресенский П. И. Ст. спец. Главзерноуопр. НКЗ.  
Свинкин Н. Б. Спец. Заготзерно.  
Агрономов Е. А. Научн. рук. лаборат. ГХИ.  
Ушатинская Р. С. Научн. сотр. Заготзерно.  
Ненаркова Л. А. Научн. сотр. Заготзерно.  
Лестев Ст. инспектор Крайзаготзерно.  
Сегаль В. Н. Зав. группой Крайзаготзерно.  
Ковальчук А. Я. Инспектор Крайзаготзерно.  
Молчанский Е. М. Инспектор Крайзаготзерно.  
Сурова А. И. Зав. лабораторией Крайзаготзерно.  
Артынов В. К. Ст. спец. Крайзу.  
Мешалкин Н. М. Ст. спец. Крайзу.  
Алешковский Г. Г. Ст. инженер Госплана СССР.  
Маркелов Н. З. Агроном Крайплан.  
Семенцов М. М. Зав. лабораторией КрайГХИ.  
Майоцкова Н. Л. Инспектор КрайГХИ.  
Крючков Б. К. Ст. инспектор КрайГХИ.  
Юренков А. И. Ст. инспектор КрайГХИ.  
Кузнецов Л. С. Ст. научн. сотр. КрайГХИ.  
Гринберг Б. С. Ст. эконом. Комзаг.  
Манаенков Н. И. Зам. уполн. Комзаг.  
Предит К. К. Научн. сотр. Моск. Ун-т Зоологии.  
Дуров С. А. Доцент Рост. Университет.  
Вигдоров С. А. Научный работник Ин-т Приклада Хим.  
Новиков П. Ф. Зав. секц. механизмац. АЧИЗР.

Романова В. П. Зав. этн. секц. АЧИЗР.  
Погребная Н. П. Ст. лабор. АЧИЗР.  
Александрова З. А. Лабор. АЧИЗР.  
Смольянинов В. В. Зав. служб. учета АЧИЗР.  
Капшук А. А. Ст. научн. сотр. АЧИЗР.  
Добровольский Б. В. Ст. научн. сотр. АЧИЗР.  
Этмишева З. С. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Лазарева Н. И. Ст. лаборант АЧИЗР.  
Мищенко Я. И. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Семенова С. П. Лаборант АЧИЗР.  
Юров М. Т. Кладовщик. АЧИЗР.  
Варшавский С. Н. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Ильинская Л. Л. Ст. лаборант АЧИЗР.  
Новицкий С. И. Научн. сотр. плановик АЧИЗР.  
Запрудская Д. С. Зав. секц. химии. АЧИЗР.  
Эдельман Н. М. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Орлов А. А. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Струкова М. П. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Шалышкина В. И. Спец. сл. уч. АЧИЗР.  
Буртылев Ф. И. Механик АЧИЗР.  
Копанев И. М. Ст. бухг. АЧИЗР.  
Лебзина Г. Г. Ст. лаборант АЧИЗР.  
Ливенко М. А. Лаборант АЧИЗР.  
Кузнецова О. М. Лаборант АЧИЗР.  
Кикоина Р. И. Научн. сотр. АЧИЗР.  
Немирицкий Б. Г. Зав. лаборат. токсикологии ВИЗР.  
Зверезомб-Зубовский Е. В. Руковод. секц. защ. раст. Ин-т свекл. полевод.  
Кораб И. И. Ученый спец. УКР Ин-т сах. пром.  
Лебедева О. П. Научн. сотр. ЗакНИХИ.  
Ольшанский М. И. Ст. ассистент Мединститута.  
Швец С. И. Рук. отд. Микроб.  
Стасевич Н. Н. Зав. лаб. Ин-та Труда.  
Мишинин И. Д. Ст. ассистент Ин-т Охраны Труда.  
Любошевский М. И. Директор Противочумн. Ин-та.  
Анферов А. И. Эпидемиолог Крайздрава.  
Цвика Е. М. Зав. лаб. Ин-т Зерна.  
Калитаев В. В. Зам. дир. Ин-т Зерна.  
Кравцов М. Н. Препод.-агроном Муком. техник.  
Петрова Л. А. Научн. сотр. Краев. опытн. ст.  
Миненкова К. Д. Препод. Муком. техни.  
Проничева Л. А. Старш. научн. сотр. Кр. оп. станц.  
Морошкина О. С. Ст. научн. сотр. Кр. оп. станц.  
Бахарев И. Я. Директор Ин-т Зерна.  
Тололаева К. Д. Физипат. ГСИ.  
Шмалько В. С. Научн. сотр. ОСОАОХ.  
Крицкий И. И. Нач. отд. ДТОИЗ.  
Иващенко Л. И. Техник БТОИЗ.  
Красносельский В. В. Инспект. Дердезбюро.  
Овчаров А. Н. Нач. ОИС.  
Суковицкий Е. Е. Нач. ОИС Дердезбюро.  
Никифоров А. Е. Инспектор Дердезбюро.  
Виноградов П. В. Ст. спец. ОСОАОХ.  
Захаров С. А. Зав. сект. Маслич. ин-та.  
Антишин М. Д. Ст. агроном Сорт. сем.  
Скляр Н. И. Рук. группы Садвинстрата.  
Черепахин И. К. Рук. группы Садвинстра

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение . . . . .	5
Программа Совещания по применению сероводородного метода защиты растений, созданного Всесоюзной Академией С.-Х. Наук им. В. И. Ленина . . . . .	8
Н. Н. Архангельский. Сероводород, как средство для защиты растений	
1. Свойства сероводорода . . . . .	11
2. Сероводород как зооцид . . . . .	12
3. Сернистые шлаки как зооцид . . . . .	15
4. Сероводород как инсектисид . . . . .	16
5. Сероводород как фунгисид . . . . .	18
6. Сероводород как бактерицид . . . . .	21
7. Сероводород как акарицид . . . . .	23
8. Сернистые шлаки как средство для обеззараживания зерна . . . . .	26
9. Изучение пригодности газированных зернопродуктов для фуражных целей . . . . .	27
10. Оценка хлебопекарных свойств газированных зернопродуктов . . . . .	29
11. Действие сероводорода на семена и растения . . . . .	31
12. Источники и технические пути получения сероводорода . . . . .	35
13. К вопросу о корродирующих свойствах сероводорода . . . . .	37
14. Опыт сжижения сероводорода . . . . .	39
15. Минусы сероводородного метода . . . . .	41
Список литературы . . . . .	44
Резюме . . . . .	46
В. И. Взоров. Бактерицидные свойства сероводорода . . . . .	48
П. И. Кияшко. Сероводород как фумигант зеленых растений и семян . . . . .	52
Е. С. Квашнина. Фунгисидные свойства сероводорода . . . . .	57
Н. М. Эдельман. Действие сероводорода на семена . . . . .	65
К. Т. Крылова. Сероводород как зооцид . . . . .	68
Проф. И. С. Цитович. Изучение влияния сероводорода на фуражное достоинство продуктов . . . . .	72
Инж. Н. А. Ионин. Опыт сжижения сероводорода . . . . .	77
И. Н. Островский. Перспективы промышленного производства сероводорода для сельского хозяйства . . . . .	83
Постановления Всесоюзного совещания по применению сероводородного метода защиты растений . . . . .	87
План исследовательских работ по применению сероводорода в сельском хозяйстве на 1935 г. . . . .	94
Список участвовавших на Всесоюзной конференции по применению сероводородного метода в защите растений 18—20 марта 1935 г. в Ростове на Дону . . . . .	97

Ответств. редактор И. А. Зеленухин

Редактор выпуска А. М. Ильинский  
Техн. редактор А. А. Дмитриев

Сдано в производство 28/VIII—1935 г.  
Колич. тип. знак, в 1 бол. лист. 120 000.

Подписано к печати 14/XII—1935 г.

Ст. ф. 72×110. Изд. ВАСХНИЛ № 43.

Авт. лист. 9. Бум. лист. 3<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Тираж, 2500 экз.

Ленгорлит № 29780. Зак. № 7589-

2-я типография Транскеддориздата им. Лоханкова.—Ленинград, ул. Правды, 15.

### О П Е Ч А Т К И

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
2	—	of plant propation	of plant protection
18	13	Mc. Gallan'a	Mc. Callan'a
24	I снизу	Элеватора наблюдалось	не наблюдалось
95	II сверху	газировка и экспозиция	дозировка и экспозиция.

Сероводород

Цена 3 р.

## ТРУДЫ ПО ЗАЩИТЕ РАСТЕНИЙ

Издания 1935 г.

### I серия: ЭНТОМОЛОГИЯ

- Вып. 13. Д. Штейнберг.—Возможности размножения лугового мотылька (*Loxostege sticticalis* L.) в целинных степях Калмыцкой АССР. Ц. 2 р. 50 к.
14. И. М. Силантьев, И. В. Кожанчиков и Т. Михайлова.—Влияние мочки конопли на гусениц стеблевого мотылька и физиологические обоснования этого приема.
15. А. Н. Мельниченко.—Закономерности массовых размножений лугового мотылька и проблема построения прогноза его залетов.
16. Н. А. Теленга.—Паразит кровяной тли *Aphelinus mali* и его применение в СССР.
17. Г. К. Пятницкий.—Погодные условия, размножение и прогноз появления лугового мотылька.
18. С. А. Предтеченский, С. П. Жданов и А. А. Попова.—Вредные саранчевые в СССР (Обзор за 1925—1933 гг.).

### II серия: ФИТОПАТОЛОГИЯ

- Вып. 7. А. И. Райлло.—Диагностическая оценка морфологических и культуральных признаков у видов рода *Fusarium*.
8. К. М. Степанов.—Распространение инфекционных болезней растений воздушными течениями. Ц. 2 р. 75 к.

### Серия III: ОРУДИЯ и СРЕДСТВА БОРЬБЫ

- Вып. 5. Проф. Б. Н. Дашкевич.—Химия растительных ядов.
6. Сероводород и его применение против вредителей и болезней сельскохозяйственных культур.
7. А. К. Воскресенская, Б. А. Додонов, И. Н. Лавров, В. И. Паромонова, Е. А. Скрябина и проф. В. М. Пилат.—Механизм действия инсектицидов.

### Серия IV: ПОЗВОНОЧНЫЕ

- Вып. 4. П. А. Свириденко.—Степной хорек и его сельскохозяйственное значение в борьбе с грызунами. Ц. 2 р. 50 к.

ЗАПРОСЫ, ЗАКАЗЫ И ДЕНЬГИ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:

Ленинград, 1, Просп. 25 Октября, д. № 17

Ленинградскому Филиалу Издательства Всесоюзной Академии с.-х. наук имени ЛЕНИНА

17 ДЕК 1937